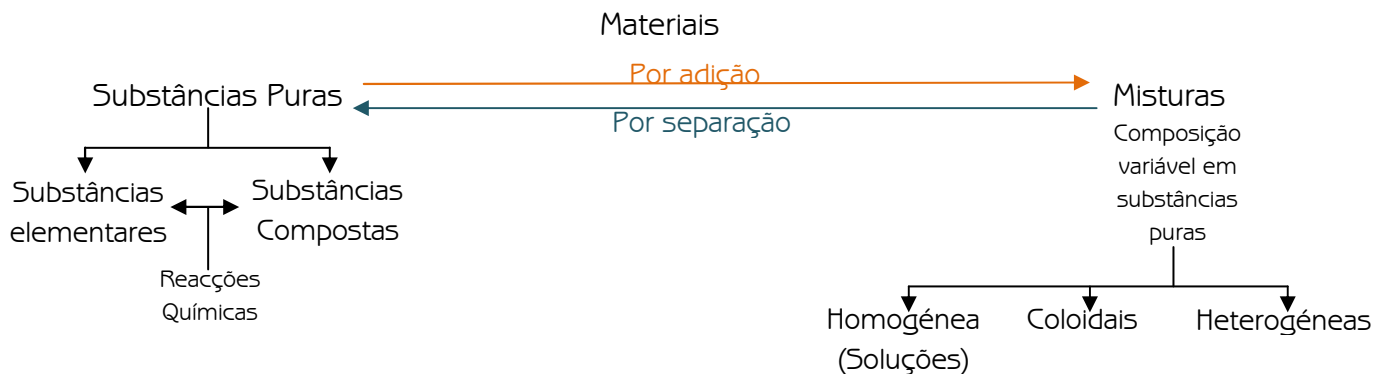
Materiais

Matéria – é tudo aquilo que possui massa e ocupa lugar no espaço. É necessário classificá-la.

Materiais:
Naturais – utilizados na forma bruta, tal como se encontram na natureza.

Sintéticos/Manufacturados – resulta de transformações realizadas através de processos físicos e/ou químicos.

Substâncias Puras – um único componente.
Misturas – dois ou mais componentes

↳ *Homogénea*: mistura que tem o mesmo aspecto em toda a sua extensão. Não se distinguem visualmente os seus componentes.

↳ *Heterogénea*: mistura que tem aspecto diferente ao longo da sua extensão. Distinguem-se visualmente os componentes.

↳ *Coloidal*: parece homogénea mas, observadas com instrumentos de ampliação, verifica-se serem heterogéneas. Ex: Maionese.

Processos de Separação de Misturas

Mistura Heterogénea Sólida

- **Peneiração:** Diferentes tamanhos de grãos em que se apresentam as diferentes substâncias da mistura (utilização de peneiros).

- **Sublimação:** Passagem directa do estado sólido ao estado gasoso de uma das substâncias da mistura. Ex: Iodo ou Naftalina.

- **Separação Magnética:** Propriedades magnéticas de uma das substâncias.

Mistura Heterogénea Sólida/Líquida

- **Decantação:** Maior densidade do sólido. Devido à suspensão de algumas partículas, deve-se fazer uma filtração em seguida.

- **Filtração:** Retenção de partículas sólidas num filtro adequado.

- **Filtração a pressão reduzida:** filtração rápida para separar uma grande quantidade de mistura. Material: Kitasato, borrachas para vácuo, funil de porcelana (Büchner) com papel de filtro cortado à medida do diâmetro interno, mangueira e bomba de vácuo.

- **Centrifugação:** Diferentes comportamentos de partículas de massas diferentes, quando lhe é aplicada uma rotação. Usa-se em misturas heterogéneas cujo sólido não se deposita no fundo. (Utilização de Centrifugadora)

- **Destilação Simples:** Diferentes pontos de ebulição das substâncias da mistura. Envolve duas mudanças de estado físico – 1º Vaporização; 2º Condensação. Material: Balão de destilação, manta de aquecimento, termómetro com rolha, condensador e mangueiras.

Mistura Heterogénea Líquida

- **Decantação líquido-líquido:** imiscibilidade das substâncias ou das soluções. (Utilização de uma ampola de decantação).

Mistura Homogénea Líquida

- **Destilação Fraccionada:** utilizada para misturas cujos pontos de ebulição dos seus componentes são muito próximos. Material: Igual ao da Destilação Simples à excepção de – balão de fundo redondo no lugar do balão de destilação e uma coluna de fraccionamento.

- **Cromatografia:** Diferentes velocidades de eluição de corantes. Ex: utilização para saber os constituintes da tinta. Material: Kit de Cromatografia e papel de filtro (fazer um risco a 1,5 cm).

Símbolos de Aviso para Produtos Perigosos

Símbolo	Cuidados	Símbolo	Cuidados
Explosivo	Manter fora do alcance das crianças; Movimentar com cuidado e longe de chamas; Colocar em local fresco; Evitar choques e colisões;	Facilmente Inflamável	Manter fora do alcance das crianças; Manter afastado de chamas;
Irritante	Não permitir o contacto com a pele ou roupa;	Extremamente Inflamável	Manter fora do alcance das crianças; Manter afastado de chamas;
Nocivo	Não permitir o contacto com a pele ou roupa;	Perigoso para o Ambiente	Não deve ser libertado nos canos, no solo ou no ambiente; Deve ser especialmente tratado;
Tóxico	Não permitir o contacto com a pele ou roupa; Nunca respirar os vapores;	Radioactivo	
Muito Tóxico	Não permitir o contacto com a pele ou roupa; Nunca respirar os vapores;	Provoca Queimaduras Químicas	Não permitir o contacto com a pele ou roupa;
Corrosivo	Manter fora do alcance das crianças; Utilizar luvas e óculos de protecção; Não permitir o contacto com a pele ou roupa;	Perigo de Vidro Quebrado	Manipular com cuidado;
Oxidante	Evitar contacto com materiais combustíveis; Manter afastado das crianças e de chamas;		

Elementos Químicos

Átomo

Protões: partículas com carga positiva } Núcleo
Neutrões: partículas com carga eléctrica neutra }
Electrões: partículas com carga negativa } Nuvem electrónica

- Os protões e os protões são constituídos por partículas mais pequenas: *quarks*.

	Protão	Neutrão	Electrão
Massa	$1,7 \times 10^{-17}$	$1,7 \times 10^{-17}$	$9,1 \times 10^{-31}$
Tamanho	10^{-14}	10^{-14}	10^{-18}

Número de Massa (A) e Número Atómico (Z)
*Cada átomo de elemento X pode representar-se por:

Número atómico = número de protões

- Todos os átomos do mesmo elemento têm o mesmo número de protões.
- O número de protões de um átomo é igual ao número de electrões porque o átomo é uma partícula globalmente neutra.

Número de massa = número total de nucleões (nº protões + nº neutrões)

Isótopos: são substâncias do mesmo elemento químico, que diferem no número de massa.

Iões

Todos os átomos são neutros. Se estes ganharem ou perderem electrões tornam-se iões.

- Quando perdem transformam-se em iões positivos ou catiões.
- Quando ganham transformam-se em iões negativos ou aniões.

- O nome dos iões monoatómicos positivos é igual ao respectivo elemento precedido da palavra ião. Ex: ião sódio, ião ferro, ião cálcio.
- O nome dos iões monoatómicos negativos normalmente corresponde ao do elemento seguido da terminação –eto; é excepção o ião óxido, O^{2-}. Ex: ião sulfureto, ião fluoreto.

Massa Atómica Relativa (Ar)

★ Massa calculada relativamente a outra. A massa padrão que actualmente se utiliza é a que corresponde à duodécima parte do átomo de carbono-12.

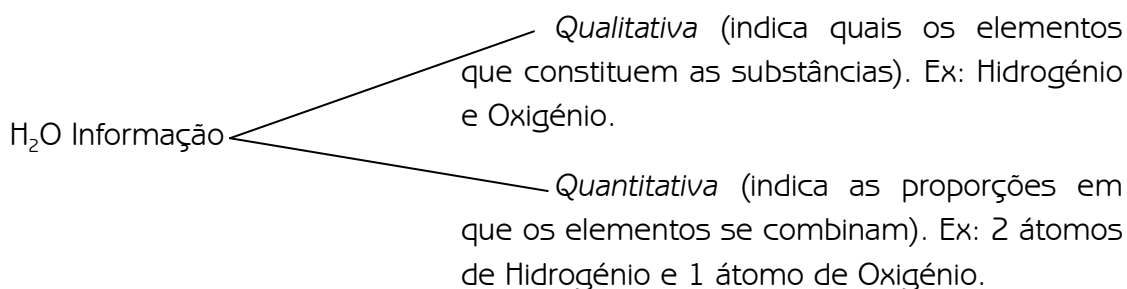
- A massa atómica de um átomo não é a massa de um determinado isótopo, mas sim a média ponderada.
- A massa atómica relativa de um elemento, Ar, é uma média pesada (ou ponderada) das massas isotópicas relativas dos isótopos desse elemento, isto é, uma média que tem em conta a abundância relativa dos isótopos.

Ar(Mg) = (23,99x78,99 + 24,99x10 + 25,98x11,01)/100 = 24,31

- É a abundância relativa x massa isotópica relativa

Moléculas

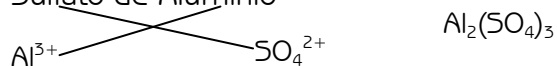
★ Um conjunto estável de átomos ligados entre si forma uma molécula.

- As substâncias compostas por moléculas são representadas por fórmulas químicas. Ex: H_2O; O_3; NH_3.

Fórmula Química de Substâncias Químicas

Regras gerais

Numa fórmula química escreve-se:

- ✓ Primeiro a representação do ião positivo (catião).
- ✓ Segundo a representação do ião negativo (anião).
- ✓ O número das cargas positivas é igual ao número das cargas negativas.
- ✓ Na leitura do nome da substâncias, primeiro vem o nome do anião, seguido do nome do catião, separado por "de".

Regra dos Abraços!!

Conceito de Mole

1 mol – quantidade de substância (n)

1 mol partículas = $6,023 \times 10^{23}$ partículas (N_A)

Massa molar **M** (g/mol) ou (kg/mol) ⟶ SI

n=m/M	nº partículas = $n \times N_A$
n: quantidade de substância (mol)	
m: massa da substância (g)	
M: massa molar da substância (g/mol)	

Soluções

Solução = Soluto + Solvente

Soluto → Menor proporção; Solvente → em geral H_2O

Ex: Açúcar na água, ar, ligas metálicas...

☞ Classificação das Soluções

- Quanto ao estado físico: Sólidas, líquidas, gasosas.

↓

Uma solução adquire sempre o aspecto físico do solvente

Soluções alcoólicas – soluções líquidas em que o solvente é o álcool. Ex: tintura de iodo.
Soluções aquosas – Soluções líquidas em que o solvente é a água.

☞ Componentes de uma Solução - Uma solução pode ter mais do que um soluto, mas tem apenas um solvente.

☞ Concentração – As soluções podem ser insaturadas, saturadas ou sobressaturadas.

☞ Solubilidade e temperatura

- Para solutos sólidos, em geral, o aumento da temperatura provoca aumento da solubilidade, enquanto que para substâncias gasosas o fenómeno é oposto. Por esse motivo devemos conservar um refrigerante, depois de aberto, no frigorífico, pois a diminuição de temperatura favorece a dissolução do CO_2.

Concentração – a composição quantitativa de uma solução traduz as proporções dos constituintes que fazem parte dessa solução. Ex: Soro fisiológico (NaCl – 0,9%)
↳ Em cada 100g dessa solução há 0,9 gramas de NaCl e 99,1 gramas de H_2O.

★ A composição quantitativa da solução pode apresentar-se de várias formas:

Concentração em massa/mássica (Cm) – $Cm=m_1/V$

Concentração ou Concentração molar (C) – $C=n_1/V$

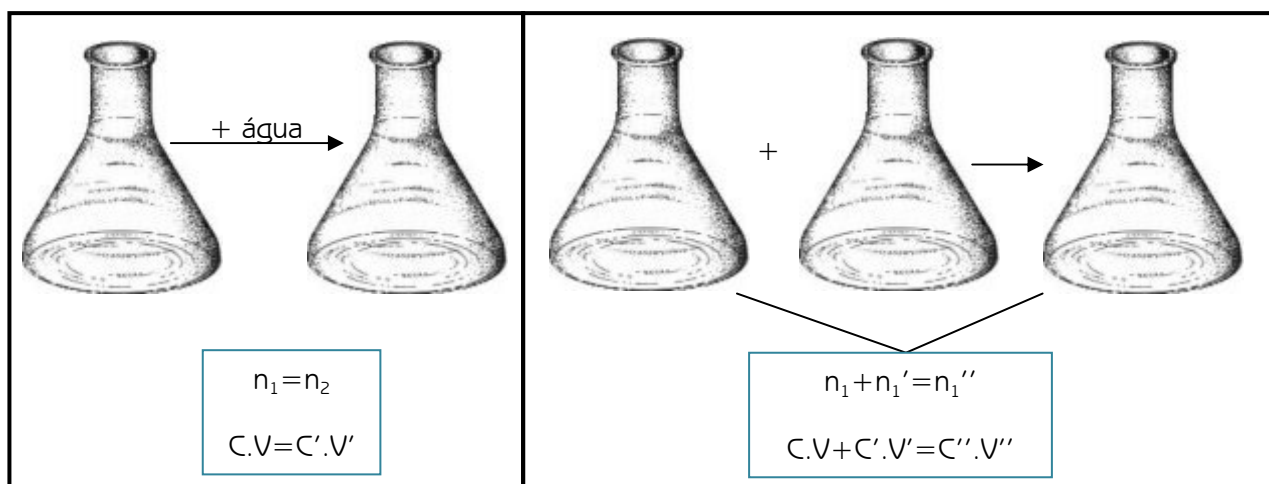
Fracção molar (X) – $X=n/n_{total}$ – Adimensional e varia no intervalo $0 \leq X \geq 1$

Percentagem em massa (% m/m) – $m_1/m \times 100$ – Sem unidades

Percentagem em volume (%V/V) – $V_1/V \times 100$ – Sem unidades

Percentagem m/V – $m_1/V \times 100$

Partes por milhão (ppm) – $m_1/m \times 10^6$

Diluições

Relações entre Cm e %(m/m)

Dividindo C por %(m/m), donde resulta: $Cm/(m/m)=m_1/V/m_1/m=m_1/V \times m/m_1=\rho$

Relações entre Cm e %(m/m)

$C=n_1/V=m_1/V.M_1=Cm/M_1$

Medição em Química

Medir significa comparar o valor de uma grandeza com outro predefinido a que se convencionou chamar unidade. Uma medida não é absoluta!!

Medição directa: Comparar directamente a grandeza a medir com outra da mesma espécie e cujo valor se escolheu para unidade.

Medição indirecta: Medição de uma grandeza obtida por derivação matemática de outras grandezas medidas directamente.

Notação científica – Os resultados das medições exprimem-se em notação científica, cuja fórmula geral é $N \times 10^n$, em que $1 \leq N < 10$ e n é um número inteiro.

Ordem de grandeza de um número – é a potência de base 10 mais próxima desse número. Ex: N_A:6,023x10^{23} → ***10^{24}***

Algarismos Significativos – São aqueles a que é possível atribuir um significado físico concreto.

- Ao efectuar mudanças de unidades o número de algarismos significativos não se altera → notação científica (caso necessário).

- Os zeros posicionados à esquerda do número não são contados como algarismos significativos.

**Soma ou subtracção de duas medições: regra da menor casa decimal
**Multiplicação ou divisão de duas medições: regra do factor com menor número de algarismos significativos.

Erro e incerteza de uma medida

Erro = valor verdadeiro – valor medido
- Pode-se afirmar que todas as medidas experimentais apresentam um erro, que precisa ser estimado e compreendido.

A **incerteza** resulta de vários erros cometidos no decorrer de uma medição e é responsável pelas variações observadas entre os diferentes valores obtidos na medição de uma grandeza.

Erros sistemáticos: as suas causas são permanentes; verifica-se sempre no mesmo sentido; pode ser detectado e corrigido através da análise cuidadosa das condições experimentais e das técnicas envolvidas. Ex: balança mal calibrada, erros de operação…

Erros fortuitos ou acidentais: surge mesmo em situações de cuidado operacional; as suas causas são acidentais e imprevisíveis; as estimativas de pessoa para pessoa e de medição para medição; pode ser atenuado, mas não eliminado. Ex: variações no ambiente do laboratório, deficiente posição do observador.

Incerteza associada a uma série de medições

-Desvio de uma medida (di): $di=|Xi-\bar{X}|$

-Incerteza absoluta: $\Delta x = \dfrac{|x_1-\bar{X}|+|x_2-\bar{X}|+\ldots+|x_n-\bar{X}|}{n}$

-Incerteza total: $\Delta x_{total}=\Delta x+$incerteza do aparelho → metade da menor divisão da escala

-Incerteza na forma percentual – incerteza relativa $\delta x=\dfrac{\Delta x_{total}}{\bar{X}}(\times 100)$

-Análise de Erro: Medida ideal=medida real±incerteza

Apresentação de um resultado de uma medida com incerteza
- Forma mais comum: (valor±incerteza) unidade Ex. (24,50±0,05)cm

- Forma compacta: valor (incerteza) unidade Ex. 24,50 (5) cm

Exactidão: grau de concordância entre o resultado de uma medição e um valor verdadeiro.

Precisão: grau de concordância dos resultados de várias medições realizadas por um mesmo instrumento para o mesmo valor verdadeiro.

Formação do Universo

Teoria do Big Bang *(a mais aceite actualmente)*

Teoria que afirma que o Universo se formou há 15 M.a. a partir de um "ovo cósmico" superdenso e extremamente quente que terá rompido numa explosão de energia. A matéria que estava concentrada nesse ponto expandiu-se e começou a arrefecer.
Factos: Abundância de elementos químicos, afastamento das galáxias e radiação cósmica de fundo.
Limitações: Não consegue prever se a expansão continuará ou se haverá contracção, não explica a origem do "ovo cósmico" e para haver uma explosão seria de esperar que houvesse uma distribuição regular da matéria, o que não se verifica.

Teoria do Estado Estacionário

Teoria que afirma que o Universo é imutável no lugar e no tempo desde a sua criação, que para manter a estabilidade a matéria ter-se-ia expandido a um ritmo constante e nova matéria estaria constantemente a ser criada no mesmo espaço.

Teoria do Universo Pulsante

Teoria que afirma que o Universo se terá expandido a partir de uma massa inicial compacta e que de seguida se deu o abrandamento da velocidade da expansão até ao repouso. De seguida, devido aos efeitos da atracção gravitacional, a matéria voltara a contrair-se, primeiro lentamente e depois rapidamente, ficando bastante densa, o que provocou uma explosão e nova expansão. De acordo com esta teoria a matéria não é criada nem destruída, apenas rearranjada.

Etapas após o Big Bang

- Big Bang → temperatura elevada. Apenas existiam fotões de elevada energia.

- Arrefecimento como consequência da perda de energia por parte dos fotões (a idade do Universo é inversamente proporcional à variação da sua temperatura).

- Contínua expansão (até aos nossos dias).

- A gravidade torna-se uma forma independente e o espaço e o tempo começam a ter significado.

- Criação de quarks à medida que a temperatura desce, que se combinam entre si formando protões, neutrões e deuterões [núcleos de deutério(isótopo do hidrogénio)].

- Formação de núcleos atómicos de hidrogénio e hélio e o surgimento de antipartículas (partículas com a mesma massa que os protões e os neutrões mas de carga eléctrica contrária).

- Ligação entre matéria e anti-matéria, donde resulta o aniquilamento das partículas com libertação de radiação gama (radiações mais energéticas). → como os astros são constituídos por matéria, na explosão inicial teve que se formar mais matéria que anti-matéria.

- Produção de electrões e positrões.

- Aparecimento dos primeiros átomos (H e He) após os electrões se começarem a agregar aos núcleos atómicos e começarem as **reacções nucleares** de fusão.

- Condensação da matéria em enxames de galáxias, galáxias, e no interior destas, estrelas.

★ Durante o primeiro milhão de anos o Universo foi dominado pela radiação: A radiação interactuava com a matéria; o H e o He estavam ionizados e a temperaturas demasiado altas para se formarem átomos neutros; os electrões livres tornavam a mistura opaca, não permitindo aos fotões a possibilidade de viajar a grandes distâncias.

Futuro: Modelo do Universo Aberto ou Modelo do Universo Fechado "Big Crunch".

Reacções Nucleares: Protões e neutrões reagem dentro do núcleo; Os elementos transmutam-se noutros elementos; Os isótopos reagem diferentemente; As variações de energia são da ordem de 10^8 kJ/mol de reacção; As variações de massa são detectáveis.

Fusão Nuclear: é uma reacção em que pequenos núcleos atómicos se juntam (fundem-se) para produzir núcleos atómicos de maior massa com libertação de energia.

Fissão Nuclear: é uma reacção onde se bombardeiam com neutrões os núcleos de átomos "pesados", obtendo-se como resultado dois fragmentos de massas semelhantes e a emissão simultânea de alguns neutrões. – Os neutrões libertados bombardeiam outros núcleos mantendo a reacção em cadeia.

Reacções Químicas: Os electrões reagem fora do núcleo; Cada espécie de átomos aparece nos reagentes e nos produtos; Os isótopos reagem do mesmo modo; As variações de energia são da ordem de 10 a 10^3 kJ/mol de reacção; Não há variação de massa total (o mesmo número de átomos de cada espécie aparece nos reagentes e nos produtos).

Evolução das Estrelas

1. Forma-se a estrela a partir de uma nuvem de gás e pó;
2. Reacções nucleares. Massas de gás e pó condensam-se;
3. Sequência principal. A estrela permanece estável enquanto tem combustível;
4. A estrela começa a dilatar-se e a arrefecer;
5. Cresce, engolindo os planetas, até transformar-se numa gigante vermelha (ou supergigante vermelha);
6. Fica instável e começa a dilatar-se e a encolher alternadamente até que explode;

Se a estrela é muito maior que o Sol

7. Supernova. Lança maior parte do material para o espaço;
8. Pulsar. O resto torna-se pequeno e denso;
9. Se tinha muita massa, contrai-se ainda mais e transforma-se num buraco negro.

Se a estrela é como o Sol

7. Nova. Lança parte do material para o exterior;
8. Nebulosa planetária. O resto contrai-se;
9. Anã. Muito pequena e densa, podendo ser branca ou azul até que se apaga.

Gigante Vermelha: Be, C e O.
Supergigante Vermelha: C, O, Ne, Mg, Si, S e Fe.

Radiações Electomagnéticas

Amplitude: é a distância entre a posição de equilíbrio e a fase máxima de vibração – Unidade SI (m).

Comprimento de Onda (λ)**:** é a distância entre dois pontos consecutivos na mesma fase de vibração – Unidade SI (m).

Período (T)**:** é o tempo que a onda demora a dar uma volta completa – Unidade SI (s).

Frequência (f)**:** é o número de voltas por unidade de tempo – Unidade SI (s^{-1} ou Hz). $f = 1/T$

Velocidade de propagação (v)**:** é a distância percorrida pela onda num determinado intervalo de tempo – Unidade SI (m/s) $V = \lambda/T$

$C = 3\times10^8$ m/s $C = \lambda/T$ e $f = 1/T$

$C = \lambda.f$

Energia das radiações: $E = n.h.f$

E - Energia (J)
N - nº de fotões
h - constante de Planck ($6{,}63\times10^{-34}$ J/s)
f - Frequência (s^{-1} ou Hz)

Espectros

→ Conjunto de radiações emitidas por uma fonte de luz. Espécie de impressão digital de cada elemento, pois não existem dois espectros iguais.

Contínuos – conjunto de radiações que se sucedem sem interrupção. Exs: Luz branca, Sol…

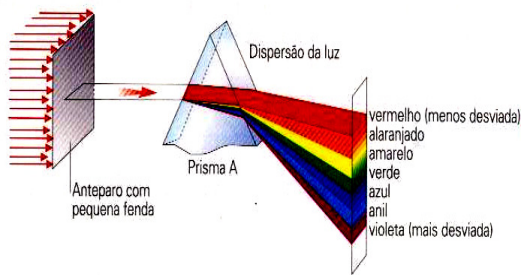
Descontínuos – a emissão de luz não se processa em todas as frequências, ou seja, há interrupções entre elas. Exs: espécies atómicas e moleculares.

De absorção:

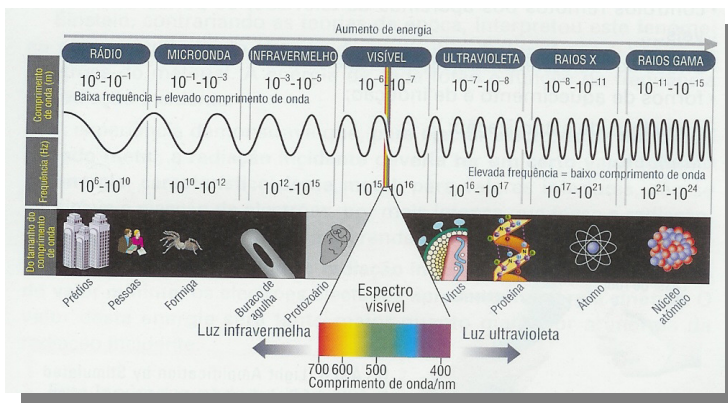
De emissão:

COMPLETAM-SE!!

- A radiação emitida por uma estrela dá informação sobre a sua consituição química.

Espectro Solar (visível-44%):

No espectro solar, existem riscas negras que se devem à absorção de radiação por átomos existentes na atmosfera do Sol.

Como algumas dessas riscas coincidem com as riscas dos espectros de emissão dos átomos referidos, podemos concluir que esses átomos estão presentes na atmosfera solar.

Espectro Electromagnético

Radiação IV		Radiação VIS		Radiação UV
Energia	$<$	Energia	$<$	Energia
Frequência	$<$	Frequência	$<$	Frequência
Comprimento de onda	$>$	Comprimento de onda	$>$	Comprimento de onda

Efeito Fotoeléctrico

★ O efeito fotoeléctrico é um processo de interacção em que um fotão (E_{inc}), interage com o átomo como um todo, resultando na ejecção de um electrão orbital. Ex: Portas automáticas

$E_{inc} \geq E_{rem}$ → Há efeito fotoeléctrico.
$E_{inc} < E_{rem}$ → Não há efeito fotoeléctrico.
$E_{inc} = E_{rem}$ → Há efeito fotoeléctrico mas o electrão não adquire velocidade.

$$E_{inc} = E_{rem} + E_{cin}$$

☞ O nº de fotoelectrões emitidos é proporcional ao nº de fotões da radiação incidente (intensidade);

☞ A energia (cinética) dos fotoelectrões emitidos não aumenta com a intensidade do feixe, mas depende apenas da frequência da radiação incidente.

$$E_{cin\ e^-} = 1/2 . m_{e^-} . V_{e^-}^2$$

A E_{rem} identifica o metal

$$h.f = E_{rem} + 1/2 . m_{e^-} . V_{e^-}^2$$

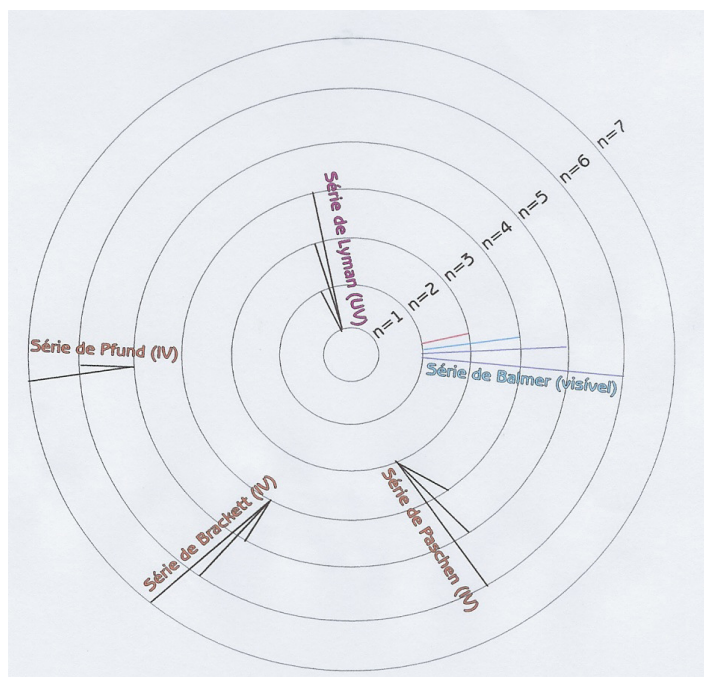
Átomo de Hidrogénio

Modelo Atómico

1º Modelo da bola de bilhar (Modelo de Dalton); ***2º Modelo do pudim de passas*** (Modelo de Thomson); ***3º Modelo do Sistema Solar*** (Modelo de Rutherford); ***4º Modelo de Bohr***; ***Modelo da Nuvem Electrónica*** (Schrödinger).

- Os electrões ocupam orbitais (regiões do espaço onde há probabilidade de encontrar um electrão com uma dada energia).

Quantização de Energia

O espectro do hidrogénio é um espectro de riscas porque a energia se encontra quantizada, ou seja, os electrões só podem absorver/emitir determinadas quantidades de energia.

$$E_n = \frac{-2,18\times10^{-18}\ J}{n^2}$$

Química Quântica

- Para caracterizar uma orbital são necessários 3 números quânticos: (**n**,**l**,**m**$_l$).
- Para caracterizar um electrão no átomo são necessários 4 números quânticos: (**n**,**l**,**m**$_l$,**m**$_s$).

n – número quântico principal (nível de energia onde se encontra o electrão).
l – número quântico de momento angular, secundário ou azimutal (forma da orbital, valor possível igual ao valor de n correspondente).

m_l – **número quântico magnético** (indica o número de orbitais existentes em cada nível e é o único que pode ser negativo)
m_s – **número quântico de spin** (movimento de rotação do electrão, só pode ter dois valores: ½ e –½)

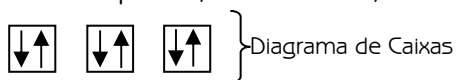
n	l	m_l	m_s	nº de electrões no nível
1	0 (1s)	0	-1/2; +1/2	2
2	0 (2s)	0	-1/2; +1/2	8
	1 (2p)	-1,0,+1	-1/2; +1/2 para cada valor de m_l	
3	0 (3s)	0	-1/2; +1/2	18
	1 (3p)	-1,0,+1	-1/2; +1/2 para cada valor de m_l	
	2 (3d)	-2,-1,0,+1,+2	-1/2; +1/2 para cada valor de m_l	
4	0 (4s)	0	-1/2; +1/2	32
	1 (4p)	-1,0,+1	-1/2; +1/2 para cada valor de m_l	
	2 (4d)	-2,-1,0,+1,+2	-1/2; +1/2 para cada valor de m_l	
	3 (4f)	-3,-2,-1,0,1,2,3	-1/2; +1/2 para cada valor de m_l	

$2xn^2$

Nº de orbitais = n^2

Orbitais **s** têm forma esférica; orbitais **p** têm forma lobular (são degeneradas, ou seja, têm o mesmo valor de energia).

Princípio de Pauli – na mesma orbital só podem coexistir dois electrões com o mesmo m_s. Ou seja, como só há dois valores possíveis para este nº, cada orbital só pode comportar, no máximo, dois electrões que terão *spins* opostos.

↓↑ ↓↑ ↓↑ } Diagrama de Caixas

Princípio da energia mínima – os electrões deverão ocupar as orbitais por uma ordem tal que resulte na menor energia para o átomo.

Regras de Hund – Nas orbitais que têm a mesma energia (degeneradas), a distribuição é feita do seguinte modo:

1º Preenchem-se completamente as orbitais de energias diferentes não degeneradas;

2º Nas orbitais degeneradas (com a mesma energia), em primeiro lugar "entra" um electrão com o mesmo valor de m_s para cada uma dessas orbitais;

3º Os restantes electrões "entram" em seguida, preenchendo totalmente as orbitais, respeitando a regra do emparelhamento, isto é, dos *spins* opostos.

Cerne – constituído pelo núcleo e pelos electrões mais internos. Ex: $_{11}Na$: [Ne] $3s^1$

Tabela Periódica

★ Antigamente...não se conheciam tantos elementos químicos e estes eram organizados pelos números de massa.

★ Actualmente...os elementos são organizados de acordo com o número atómico e cada período (à excepção do primeiro) começa com um metal e termina com um gás nobre.

Grupo

- Os elementos do mesmo grupo possuem o mesmo número de electrões de valência, pelo que apresentam semelhanças de propriedades químicas e fórmulas químicas semelhantes quando formam compostos com outros elementos. Elementos do mesmo grupo pertencem a uma família:
Grupo 1 – Família dos metais alcalinos; grupo 2 – Família dos metais alcalino-terrosos; grupo 17 – Família dos Halogéneos (gerador de sais, reagem violentamente); grupo 18 – Família dos gases nobres (incluindo o He porque é um gás nobre e têm a última camada completa).

Período

- Corresponde ao valor do número quântico principal (**n**) da camada mais periférica.

Bloco

- Corresponde ao tipo de orbital que é a última orbital preenchida. Blocos **p** e **s**: Elementos representativos; Blocos **d** e **f**: Elementos de transição.

→Classificação dos Elementos:

Metais	Não-metais	Semimetais
• São bons condutores de corrente eléctrica e de calor. • São sólidos à temperatura ambiente (excepto Hg, Cs, Fr e Ga). • Apresentam, de um modo geral, pontos de fusão e de ebulição positivos.	• São maus condutores de corrente eléctrica e de calor.	• Apresentam aspecto de algumas propriedades físicas de metais. • Apresentam algumas propriedades químicas de não-metal.

Raio Atómico: Aumenta ao longo do grupo e diminui ao longo do período.

Energia de primeira ionização: Se pretendermos remover um electrão temos de fornecer uma determinada energia ao átomo: $X_{(g)} + E_1 \rightarrow X^+ + e^-$. Diminui ao longo do grupo e aumenta ao longo do período.

As energias de ionização são sucessivamente crescentes. A primeira energia de ionização tem valor simétrico da energia do electrão na orbital mais externa, ou seja, a energia de primeira ionização é sempre igual à energia de remoção do electrão mais externo.
A segunda (terceira,...) energia de ionização não é simétrica da energia do electrão na respectiva orbital, pois já não se trata de um átomo, mas sim de um ião.

Justificações

Grupo: Aumenta o número quântico principal e, como os electrões de valência ocupam níveis de energia sucessivamente superiores, encontram-se mais afastados do núcleo, havendo um aumento da nuvem electrónica.

Período: Os níveis de energia ocupados são iguais, mas a carga nuclear e o número de electrões de valência aumentam à medida que aumenta o número atómico. Como o efeito da carga nuclear prevalece, pois os protões têm mais massa que os electrões, as forças de atracção núcleo-electrões de valência são mais intensas e a nuvem electrónica contrai-se.

Iões isoelectrónicos – o mesmo nº de e^-, o que difere é a carga nuclear.

Constantes físicas

Densidade relativa: Sólidos: $d = \frac{m}{M-M'}$

m – massa do sólido problema
M – massa picnómetro cheio de água e sólido ao lado
M' – massa picnómetro com água + sólido introduzido

Líquidos: $d = \frac{M'-m}{M-m}$

m – massa do picnómetro vazio
M – massa picnómetro cheio de água
M' – massa picnómetro cheio do líquido-problema

Ponto de Fusão: Temperatura à qual se dá a passagem do estado sólido ao estado líquido. Constante característica das substâncias sólidas puras e o seu valor depende da pressão. Se o líquido solidificar novamente, a temperatura à qual isso acontece denomina-se **ponto de congelação**.

Ponto de Ebulição: É a temperatura à qual o líquido entra em ebulição, à pressão atmosférica normal. Constante característica de líquidos.

Admitem-se variações até 3ºC

A Atmosfera

★ O Sistema Solar, a que a terra pertence, formou-se há cerca de 5 milhares de milhões de anos e, presumivelmente, a Terra foi formada a partir dos produtos ejectados pelo Sol, essencialmente H e He.

★ Quando a atmosfera arrefeceu a crosta começou a solidificar, mas muitas vezes irrompia rocha em fusão através da crosta – vulcanismo.

- Estes vulcões libertaram gases de composição idêntica à actual.

Atmosfera primitiva constituída essencialmente por: metano (CH_4), amoníaco (NH_3), vapor de água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

- Evolução da Atmosfera

- Para ter existido vida a água tinha de estar no estado líquido, logo a temperatura não poderia ser nem demasiado alta, nem demasiado baixa.

- Na atmosfera primitiva, o CO_2 existia em grandes quantidades, o que permitia concentrar a radiação infravermelha e assim evitar a glaciação.

- A água, devido à fotodissociação, decompôs-se em H_2 (que se escapou) e O_2. Este combinou-se com CH_4, originando CO_2 e H_2O e também NH_3 para formar N_2e H_2O.

- O Hidrogénio presente desde a formação do planeta, por ser um gás muito leve (baixa densidade) foi-se escapando gradualmente para o espaço, permanecendo na atmosfera em quantidades mínimas.

- O CO_2 foi diminuindo para valores muito baixos à medida que era fixado pelas rochas calcárias.

- O N_2 foi-se tornando cada vez mais abundante pois era libertado continuamente do interior da Terra, devido à intensa actividade vulcânica que se verificava.

3 mil milhões de anos a 1,5 milhões de anos

- O Hidrogénio acabou praticamente por desaparecer da composição.

- O N_2 tornou-se mais abundante, passando a constituir cerca de 60% da composição da atmosfera.

- O Oxigénio só surgiu cerca de 2,4 mil milhões de anos, como resultado da actividade fotossintética das primeiras bactérias e algas azuis-esverdeadas, que eram microorganismos aquáticos – cianobactérias, que retiravam o hidrogénio da água no seu metabolismo e libertavam o oxigénio para a atmosfera. Ao tornar-se mais abundante originou o O_3 que impede as radiações UV cheguem à superfície.

- O N_2 foi surgindo na Terra como resultado da reacção entre oxigénio e amoníaco e da actividade das bactérias existentes no solo.

- O nível de CH_4 foi desaparecendo devido à reacção com o oxigénio e formação de CO_2.

- Eventualmente, há cerca de 600 milhões de anos, a atmosfera atingiu a composição actual (atmosfera secundária): 21% de oxigénio e 78% de N_2, aproximadamente.

- Agentes de alteração de constituintes vestigiais da atmosfera

Naturais	Antopogénicos
- Respiração - Decomposição das plantas e dos animais - Vulcões	- Queima de combustíveis fósseis - Desflorestação - Emissão de gases pela actividade industrial - Queima da biomassa

Principais poluentes	Fontes de produção	Efeitos
Óxidos de carbono: CO e CO_2	• Combustões domésticas e industriais • Fogos florestais • Emissões vulcânicas • Escapes de veículos motorizados	CO – venenoso e asfixiante; exposição a elevados teores de CO causa dificuldades de visão e de respiração, perda de consciência e até morte. CO_2 – contribui para o efeito de estufa.
Óxidos de enxofre, SO_x: SO_2 e SO_3	• Combustão de carvão e fuelóleo em centrais termoeléctricas • Emissões vulcânicas • Siderurgias e refinarias	SO_2 – nas plantas provoca o aparecimento de folhas amarelas, que secam e morrem. No ser humano causa tosse e irritação da garganta e dos olhos.
Óxidos de azoto, NO_x: NO, NO_2 e N_2O	• Acção bacteriana • Combustões industriais • Escapes de veículos motorizados • Gases de escape de aviões supersónicos na estratosfera	• Formação de chuvas ácidas • Destruição da camada de ozono • Formação de nevoeiro fotoquímico • Inibição do crescimento de plantas • Problemas pulmonares
Compostos orgânicos voláteis (COV): CH_4, C_2H_6, $CHCl_3$, CFC e C_6H_6	• Tintas e vernizes utilizados em pintura de paredes • Tapetes e carpetes • Frigoríficos e arcas	• Dores de cabeça, náuseas e fadiga • Reacções alérgicas
Matéria particulada: poeiras (amianto, fuligem, chumbo) ou gotas líquidas (H_2SO_4, PCB, dioxinas e pesticidas) em suspensão no ar, com diâmetros compreendidos entre 0,01 µm e 100 µm	• Combustão incompleta de fuel • Combustão de madeira nos fogões e lareiras • Combustões em centrais termoeléctricas • Pigmentos de tintas • Incineradoras • Fábricas de cimento	• Aumento de sintomas alérgicos por exposição prolongada a essas partículas • Agravamento de bronquites e diminuição das funções pulmonares em crianças e idosos • Dificuldade de eliminação destas partículas

☞ Os gases vestigiais tornam-se poluentes se a velocidade de lançamentos desses gases na atmosfera for superior à velocidade de retirada dos mesmos da atmosfera.

☞ Os poluentes primários são os que são lançados na atmosfera, enquanto que os secundários são o resultado das reacções dos primários.

- Contaminação e Toxicidade

- Uma substância A é contaminante de outra substância B se a sua presença, mesmo em quantidades vestigiais, altera o fim a que se destina a substância B.

- Um produto pode ser considerado tóxico de, directa ou indirectamente, causar perturbações graves num ser vivo.

Toxicidade: *Aguda* – é a dose de substância que provoca a morte imediata (em 24h) a 50% de uma população. Exprime-se em **DL_{50}.**

Crónica - é a dose de substância, não quantificável com rigor, mas que origina perturbações das quais não resulta morte imediata, mas em que o perigo advém, fundamentalmente, dos efeitos cumulativos (ex: metais "pesados" como o Hg, o Pb e o Ni.

DL_{50}: é a dose de um produto químico que mata 50% dos indivíduos de uma população testada (mg de produto tóxico por kg de massa corporal). Quanto menor DL_{50} maior é a toxicidade.

CL_{50}: é a concentração de um produto químico que mata 50% dos indivíduos de uma população testada.

Para as substâncias tóxicas é definido um **valor limite de tolerância** (VLT) expresso em partes de gás ou de vapor por milhão de partes de ar contaminado. Estes valores representam as condições às quais se crê que os trabalhadores podem ser expostos repetidamente, sem que daí resultem efeitos adversos.

A **concentração máxima admissível** (CMA) é o valor da concentração da substância tóxica que nunca deve ser excedido em qualquer instante durante um dia normal de trabalho.

- Temperatura, Pressão e Densidade em função da altitude

Atmosfera é a camada gasosa que envolve a Terra e que apresenta alterações, da base para o topo, em termos de temperatura, composição química, movimento e densidade. Tem como funções filtrar os raios solares, proteger contra a entrada de corpos estranhos, controlar a temperatura (efeito de estufa natural) e absorver parte da radiação UV, permitindo a existência de vida.

★ Com base na temperatura encontra-se dividida em cinco camadas esféricas concêntricas e quatro zonas estreitas de transição (pausas):

- *Troposfera:* Zona que se estende até aos 10 km de altitude e é onde se encontra 90% da massa total e 99% da massa de água na atmosfera. A temperatura diminui com a altitude porque embora o CO_2, H_2O e CH_4 absorvam e

irradiem radiação IV, possui ainda mais calor próximo do solo devido ao calor irradiado pela Terra. Como é uma zona de ar instável (é nesta camada que se dão os fenómenos atmosféricos) o calor distribui-se por toda a troposfera. É onde existe a vida, onde se dão as reacções de fotossíntese e se fixa o azoto.

TROPOPAUSA

- *Estratosfera:* Zona entre os 10 e 50 km, onde existe O_3 que absorve as radiações UV e aumenta a temperatura devido às reacções exotérmicas (reacções muito energéticas) em que intervém, estabilizando as condições atmosféricas.

ESTRATOPAUSA

- *Mesosfera:* Camada situada entre os 50 e os 85 km. A temperatura diminui com a altitude até temperaturas na ordem dos -85 ºC, na mesopausa, região mais fria da atmosfera. Isto resulta da existência de quantidades pouco significativas de O_3 e de H_2O, capazes de absorver radiação UV, embora haja azoto e oxigénio. É onde se dá a chuva de meteoritos.

MESOPAUSA

- *Termosfera:* Situa-se entre os 85 e os 500 km e é a "camada quente" da atmosfera como resultado da formação de iões pela absorção de intensa radiação solar. Reflecte os sinais de rádio e como o ar está muito rarefeito, qualquer variação de energia provoca grandes variações de temperatura.

- *Exosfera:* encontra-se a mais de 500 km de altitude e é a região mais exterior da atmosfera, sendo o seu limite superior relativamente indefinido. É a zona de transição entre a atmosfera terrestre e o espaço celeste. Nesta zona, a densidade atmosférica é extremamente baixa e os seus componentes encontram-se ionizados, sendo o hidrogénio o componente mais abundante. A temperatura não sofre alteração.

Ionosfera: conjunto da *mesosfera* e da *termosfera*, entre 50 km a 500Km de altitude. Esta região possui muitas partículas carregadas electricamente (iões).

- Constituintes maioritários

Troposfera ⟹ Azoto
Estratosfera, Mesosfera, Termosfera } Oxigénio
Exosfera ⟹ Hidrogénio

★ **A pressão e a densidade diminuem com a altitude.** O Homem "não é esmagado" pela pressão do ar porque a pressão interna do corpo (pressão de dentro para fora) é igual à pressão atmosférica (de fora para dentro).

Volume molar

Sólido – forma fixa e volume fixo

Liquido – forma variável e volume fixo

Gasoso – forma variável e volume variável

☞ O ar é uma solução gasosa, de composição ligeiramente variável no que respeita à quantidade de vapor de água e de outros gases vestigiais.

☞ Os gases, ao contrário dos sólidos e dos líquidos, não apresentam volume constante.

☞ Este comportamento deve-se ao facto de as forças de interacção entre as suas partículas constituintes serem desprezáveis. No geral, essas partículas podem mover-se livremente, independentemente umas das outras.

n – quantidade de substância (mol)
V – volume (dm^3)
T – temperatura (K – Kelvin)
p – pressão (atm – atmosfera)

Lei de Boyle - A Compressibilidade dos Gases

(n,T) constante

$$p_1V_1 = p_2V_2 \quad \text{ou} \quad \frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

- p e V são inversamente proporcionais
- p.V: Constante

Lei de Charles e Gay Lussac - Efeito de T sobre o Volume do gás

• O volume de uma quantidade constante de gás, sob pressão também constante, aumenta com a elevação da temperatura.

(n,p) constante

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} <=> T_1V_2 = T_2V_1$$

• Se uma massa constante de gás se mantiver a pressão constante, o seu volume é directamente proporcional à temperatura absoluta (temperatura em Kelvin).

(n,p) constante

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} <=> T_1P_2 = T_2P_1$$

Lei de Avogadro (p,T) constante

Princípio de Avogadro: Volumes iguais de gases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, têm o mesmo número de partículas.

O volume de um gás, a uma certa temperatura e pressão, é diretamente proporcional à quantidade do gás.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} <=> V_1 n_2 = V_2 n_1$$

Equação dos Gases: $pV = nRT$

Condições PTN ou CNPT: p=1 atm e T=0ºC

Densidade (massa volúmica) de um gás:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Massa Molar:

$$M = \frac{m}{n}$$

Volume molar (V_m) é o volume ocupado por uma mole de gás nas condições PTN. *Condições PTN ou CNPT:* p=1 atm e T=0ºC

$$\begin{cases} \rho = \frac{m}{V} \\ V_m = \frac{V}{n} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \rho = \frac{Mxn}{V} \\ V = nxV_m \end{cases} \Leftrightarrow \rho = \frac{Mxn}{nxV_m} \Leftrightarrow \rho = \frac{M}{V_m}$$

P.V = n.R.T

Condições PTN

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{0{,}082 \ x \ 273{,}15}{1} = 22{,}4 \ L \ mol^{-1}$$

Dispersões na atmosfera

- A troposfera, devido à sua maior proximidade da crosta terrestre, é a camada que contém quase toda matéria que existe na atmosfera.

- A atmosfera é uma *solução* gasosa, isto é, uma mistura homogénea de várias substâncias.

▪ Embora a atmosfera seja constituída por uma mistura de gases e vapores, no seu interior existem partículas dispersas (matéria particulada) resultantes de fenómenos naturais e outras da actividade humana.

▪ Na troposfera, a matéria particulada pode constituir com a *solução gasosa* – **dispersões:** sistemas nos quais uma ou mais substâncias estão disseminadas, sob a forma de pequenas particuladas numa segunda substância. As primeiras substâncias chamam-se dispersos ou fase dispersa e a segunda fase contínua ou dispersante.

▪ A classificação das dispersões em *soluções* (ex: água salgada), *colóides* (ex: leite) e *suspensões* (ex: água com areia fina) é feita de acordo com o tamanho médio das partículas dispersas.

▪ Uma dispersão coloidal, ou colóide, é um estado intermédio entre uma solução e uma suspensão. As dispersões coloidais são designadas por:

		Meio disperso		
		Gás	**Líquido**	**Sólido**
Meio dispersante ou contínuo	**Gás**	Nenhum (todos os gases são solúveis)	Aerossol líquido Ex.: nevoeiro, *sprays*	Aerossol sólido Ex.: fumo, pó
	Líquido	Espuma Ex.: espuma de cerveja, claras em castelo	Emulsão Ex.: leite, maionese, cremes, sangue	Sol Ex.: tintas
	Sólido	Espuma sólida Ex.: creme *glacé*, espumas isolantes	Gel Ex.: gelatina, geleia, queijo	Sol sólido Ex.: pedras preciosas como o rubi e a safira

Interacção Radiação-Matéria

Cerca de 34% da luz recebida é directamente reflectida pelas nuvens para a atmosfera; 19% é absorvida pelo O_3, pelo vapor de água e pelo CO_2. Apenas 47% da radiação solar incidente atinge de facto a superfície da Terra e, desta, grande parte (40%) é utilizada para evaporar a água da hidrosfera, sendo a restante absorvida pela crosta terrestre.

- Efeitos da Radiação Solar

As radiações solares influenciam a temperatura da atmosfera. Ao entrarem na atmosfera terrestre, as radiações colidem com as partículas aí existentes, transferindo para elas a energia que transportam. Esta absorção pode causar dois efeitos:

▪ **Efeito térmico** – a energia solar provoca o aumento da E_{cin} das partículas, aumentando, consequentemente, a sua temperatura;

▪ **Efeito químico** – as radiações solares quebram as ligações químicas, dando origem a radicais livres e posteriormente, a reacções químicas.

- Quando uma reacção é iniciada pela acção de fotões ela é designada por reacção fotoquímica. $O_2 \rightarrow 2\ O$ Reacção de fotodissociação

Absorção de energia pelos átomos e moléculas

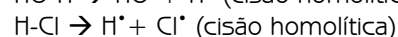
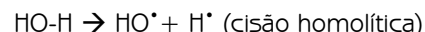
• Se uma radiação encontrar um determinado átomo e puder dispensar-lhe energia suficiente para passar um electrão para um nível superior, dá-se a absorção de energia pelo átomo, que fica num estado excitado.
• Se a energia disponível pela radiação for suficiente, pode mesmo dar-se a saída de um electrão do átomo, ocorrendo então ionização.
• Para que ocorram estes fenómenos de excitação e ionização é necessário que as radiações sejam suficientemente energéticas (radiações UV e visíveis).

★ Radicais Livres

As moléculas, quando excitadas tornam-se mais reactivas, podendo reagir com outras moléculas.

Podem perder electrões (ionização) ou decomporem-se, originando iões e fragmentos sem carga, como os radicais livres (partículas com um electrão desemparelhado, como $HO^\bullet$).

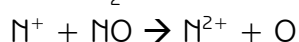
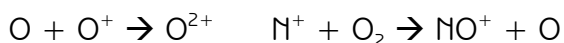
Os radicais livres podem formar-se por cisão homolítica da ligação covalente ficando um dos fragmentos com um electrão.

$HO\text{-}H \rightarrow HO^\bullet + H^\bullet$ (cisão homolítica)
$H\text{-}Cl \rightarrow H^\bullet + Cl^\bullet$ (cisão homolítica)

- *Formação de iões na termosfera e na mesosfera: O^{2+}, O^+ e NO^+*

A mesosfera e a termosfera são predominantemente ionosféricas: radiações suficientemente energéticas podem produzir iões O^+ ou N^{2+}, sendo ejectados electrões com uma determinada energia cinética.

• Na termosfera as reacções mais importantes são:

$O \rightarrow O^+ + e^-$ $N \rightarrow N^+ + e^-$
$O + O^+ \rightarrow O^{2+}$ $N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O$
$N^+ + NO \rightarrow N^{2+} + O$

• Na mesosfera: $H_2O \rightarrow HO^\bullet + H$
$H_2O_2 + O \rightarrow HO_2^\bullet +$ **$HO^\bullet$** ⟶ É a espécie mais importante na química da atmosfera

☞ Outros radicais livres são o $Cl^\bullet$ e o $Br^\bullet$, que se formam na troposfera e termosfera, como o $HO^\bullet$.

★ Os radicais livres podem ser produzidos naturalmente na respiração celular e são a causa básica do envelhecimento; têm implicações no desenvolvimento do cancro, da diabetes, da asma, da depressão e de doenças reumatológicas e cardiovasculares; têm implicações nas lesões cerebrais.

O Ozono na Estratosfera

Ozono estratosférico (bom ozono)
- Constitui cerca de 90% do O_3 atmosférico;
- Actua como principal escudo às radiações UV.
- Forma-se por combinação do oxigénio atómico com o oxigénio molecular.

Ozono troposférico (mau ozono)
- Constitui cerca de 10% do O_3 atmosférico;
- Produz efeitos tóxicos nos seres vivos.
- Cor acastanhada – smog fotoquímico.
- Efeito de estufa.

Tipo de radiações UV:

• *UV-C* – mais energéticas, são absorvidas pelo oxigénio na mesosfera.

• *UV-B* – As mais perigosas para os seres vivos, em grande parte absorvidas pelo O_3. Responsáveis pelos danos imediatos:
- Vermelhidão;
- Ressecamento;
- Queimaduras;
- Diminuição da resistência da pele.

Intensidades diferentes conforme a hora do dia.

• *UV-A* – As menos energéticas e próximas do visível; são as menos perigosas e atingem a troposfera. Responsáveis pelos danos imediatos e cumulativos:
- Envelhecimento precoce da pele;
- Aparecimento de rugas e manchas;
- Diminuição do seu sistema de defesa natural.

A mesma intensidade independente da hora do dia.

- Formação e decomposição do O_3

1º $O_2 \rightarrow O^{\bullet} + O^{\bullet}$ **2º** $O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$ **3º** $O_3 \rightarrow O^{\bullet} + O_2$ **4º** $O^{\bullet} + O_3 \rightarrow 2O_2$
$O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$

- Buraco na Camada de O_3

Os principais responsáveis são:

• Hidrocarbonetos totalmente clorofluorados (CFC);

• Em menor escala, hidrocarbonetos parcialmente clorofluorados (HCFC) provenientes da refrigeração, produção de espumas expandidas, aerossóis e solventes;

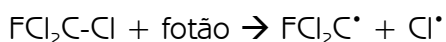
• Brometo de metilo proveniente da fumigação dos solos na agricultura e da queima da biomassa.

Os CFC's

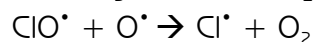
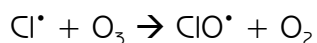
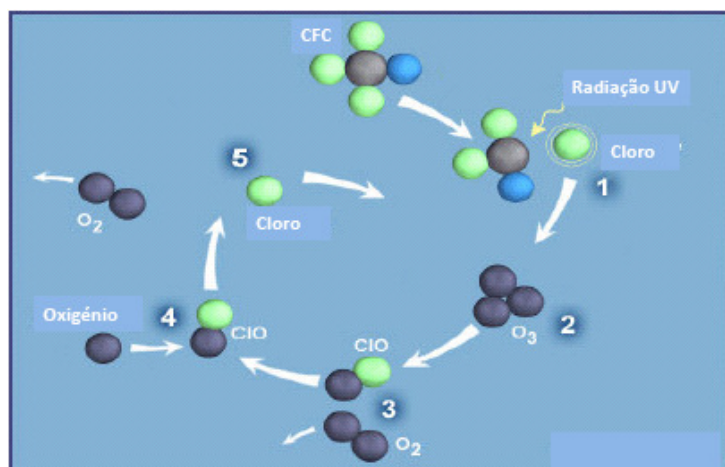
Denomina-se clorofluorcarboneto ou Clorofluorcarbono (CFC) o grupo de compostos obtidos principalmente pela halogenação do metano.
São derivados dos hidrocarbonetos saturados obtidos mediante a substituição de átomos de hidrogénio por átomos de cloro e flúor. São gases muito estáveis que sobem lentamente para a estratosfera.

★ Na ausência de CFC's a velocidade de formação do ozono era igual a velocidade com que se dissociava.

- Os CFC's são decompostos pelas radiações UV libertando radicais livres de cloro:

$FCl_2C\text{-}Cl + \text{fotão} \rightarrow FCl_2C^{\bullet} + Cl^{\bullet}$

- O cloro atómico, muito reactivo, vai reagir com o ozono, originando monóxido de cloro e oxigénio.

- O monóxido de cloro reagindo com o oxigénio atómico, que abunda na estratosfera origina, de novo, o cloro atómico.

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO^{\bullet} + O_2$$
$$ClO^{\bullet} + O^{\bullet} \rightarrow Cl^{\bullet} + O_2$$

- Os radicais livres de cloro ficam assim disponíveis para se combinar e destruir mais moléculas de ozono.

Alcanos

Química orgânica: Ramo da química que estuda a estrutura, propriedades, composição, reacções e síntese de compostos formados essencialmente por carbono e hidrogénio.

Hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados exclusivamente por átomos de Carbono e Hidrogénio.

Classificação das cadeias

- Aberta: Normal ou Ramificada;
- Fechada ou Cíclica

Classificação dos carbonos

- Carbono primário - ligado directamente e um carbono apenas.
- Carbono secundário - ligado directamente a dois carbonos.
- Carbono terciário - ligado directamente a três carbonos.
- Carbono quaternário - ligado directamente a quatro carbonos.

★ **FÓRMULA GERAL** C_nH_{2n+2}, onde **n** é um número inteiro.

- Os nomes dos alcanos possuem prefixo de numeração e **ANO** no final.

Nº de átomos de carbono	Raiz do nome	Nº de átomos de carbono	Raiz do nome
1	met	9	non
2	et	10	dec
3	prop	11	undec
4	but	12	dodec
5	pent	13	tridec
6	hex	14	tetradec
7	hept	15	pentadec
8	oct	20	icos

Radicais Alquilo	Raiz do nome
1	metil
2	etil
3	propil
4	butil

- Regras de Nomenclatura dos Alcanos

1.Seleccionar a cadeia de átomos mais longa – cadeia principal.
2. O nome dos alcanos é formado pelo prefixo indicativo do n.º de átomos de carbono da cadeia principal seguido da terminação ano (excepto para os 4 primeiros elementos).
3. Numerar os átomos de carbono da cadeia principal começando num extremo da cadeia de modo que os radicais venham com o número mais baixo possível.
4. Considerar cada radical ligado à cadeia principal.
5. Indicar a posição do radical por um nº separado do seu nome por um hífen e por fim o nome do hidrocarboneto correspondente à cadeia principal.
5. Os nomes dos radicais iguais são antecedidos de di, tri, tetra, etc. As posições ocupadas pelos grupos alquilos são separadas por vírgulas e são indicadas por ordem crescente.

Derivados Halogenados

Apresentam pelo menos um átomo de halogénio (F, Cl, Br, I) ligado a um radical derivado de hidrocarbonetos.

Cicloalcanos - São hidrocarbonetos cíclicos contendo apenas ligações simples. Na nomenclatura usa-se a terminação **ANO** e coloca-se antes do nome o prefixo **CICLO**, para indicar que a cadeia é cíclica.
Possuem fórmula geral C_nH_{2n}.

Isómeros - Compostos com a mesma fórmula molecular mas com sequência de carbonos diferente.

1. O Amoníaco como matéria-prima

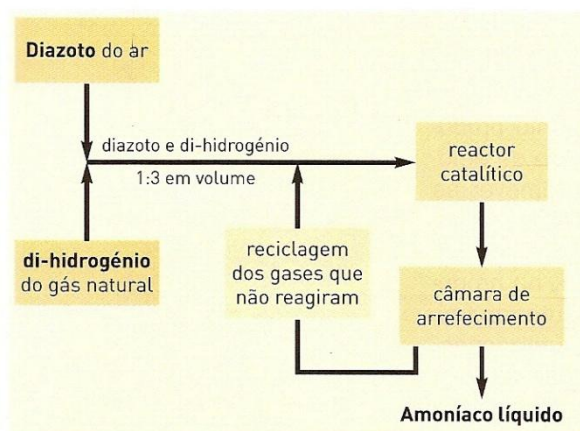
- A indústria química mundial emprega milhões de pessoas de formação diversificada, com diferentes especialidades e competências.
- As pessoas directamente responsáveis pelos processos químicos têm de ser altamente qualificadas e extremamente bem treinadas.
- As empresas desta área contratam pessoas de diferentes formações, criando assim muitos postos de trabalho e contribuindo positivamente para a economia dos países.
- Importantes exportadores desta área
  - EUA;
  - Japão;
  - Alemanha;
  - França;
  - Reino Unido;
  - Holanda.
- O amoníaco é uma matéria-prima importante, pois permite o fabrico de explosivos, corantes, adubos, detergentes e muitos outros compostos.
- Nos organismos, funciona como agente estruturante das proteínas e de outros compostos azotados, como as bases do DNA.
- Importante na composição da atmosfera dos "gigantes gasosos" como Júpiter e Saturno. Pensa-se que o amoníaco foi um dos constituintes da atmosfera primitiva da Terra e que, à medida que se começou a libertar oxigénio, este reagiu com o amoníaco originando substância azotadas.
- Para compensar esta perda, a vida evoluiu de forma a criar caminhos enzimáticos para voltar a obter amoníaco ou para usar outros compostos de azoto como os nitratos, na construção de moléculas importantes para a vida.
- Um organismo que desenvolveu a capacidade de produzir amoníaco é a bactéria que cresce nas raízes das leguminosas, sendo que os cientistas estão a tentar copiar este fenómeno na criação de seres geneticamente modificados.

O que é o Amoníaco?

- O amoníaco (NH_3), nas condições de PTN, é um gás incolor, irritante, inflamável, tóxico e de odor penetrante.

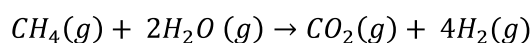
1.1. Reacção de Síntese do Amoníaco

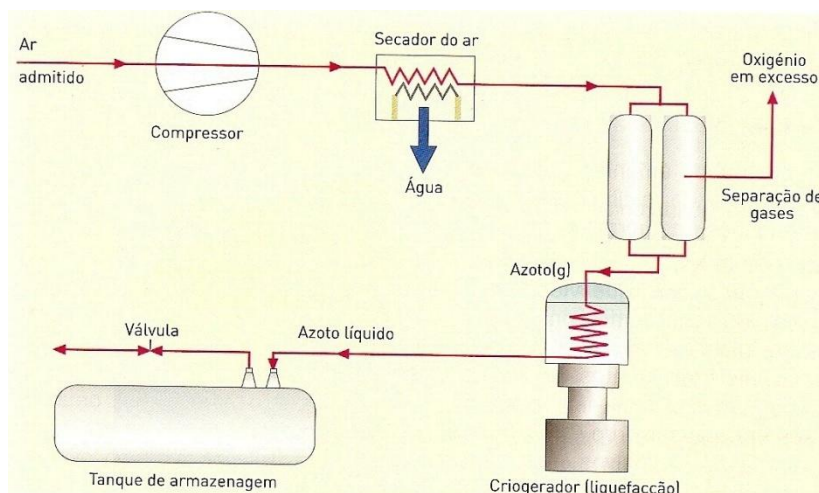
- O processo de obtenção do amoníaco é vulgarmente conhecido por: processo de Haber, processo de Haber-Bosch ou processo de síntese do amoníaco.

- Utiliza-se o hidrogénio e o azoto neste processo, sendo que foi Haber quem desenvolveu um método de obtenção de NH_3 muito mais económico, enquanto Bosch adaptou o seu processo a um processo industrial de larga escola, usando catalisadores e alta pressão.

Como se obtêm as matérias-primas, para a síntese do amoníaco?

- Henry Cavendish está associado à descoberta do "ar inflamável", pois os seus estudos demonstraram que era uma substância individual – Hidrogénio.
- Este obtém a partir da reacção do metano (gás natural) ou nafta com vapor de água:

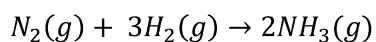
$$CH_4(g) + 2H_2O\ (g) \rightarrow CO_2(g) + 4H_2(g)$$

↓

Contribui para o efeito de estufa

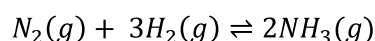
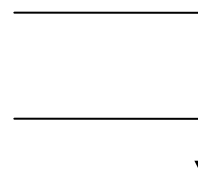
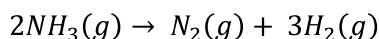
- Este processo de obtenção do hidrogénio, para além de ser bastante poluente, necessita de fontes de energia não renováveis.
- O hidrogénio é usado para produção de amoníaco, nas refinarias, para produção de metanol, no fabrico de produtos químicos, na metalurgia e como combustível nos programas espaciais.
- A descoberta do Azoto é atribuída a Daniel Rutherford e Priestly.
- O azoto é uma das substâncias mais abundantes, úteis e necessárias do nosso planeta, sendo que 80% da atmosfera é azoto.
- A técnica para obtenção do azoto é a destilação fraccionada do ar líquido.

- O azoto é utilizado na produção de amoníaco, na indústria de electrónica, na têmpera dos aços inoxidáveis, como agente refrigerante, na indústria petroquímica, como atmosfera inerte nos tanques de armazenamento de líquidos explosivos.

1.2. Reacções químicas

- Uma reacção de síntese (ou de composição) acontece quando duas ou mais substâncias se combinam para formar uma nova substância:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

- A decomposição do amoníaco é a reacção inversa:

$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

1.3. Aspectos quantitativos das reacções químicas

- As equações químicas são um meio de expressar, simbolicamente, as transformações de substâncias em outras substâncias, fornecendo apenas informações que relacionam o que reage com o que é produzido.
- Numa reacção química são evidenciados dois aspectos:
    - Qualitativo: identifica os reagentes e os produtos que fazem parte da mistura reaccional;
    - Quantitativo: indica a proporção em que os reagentes e os produtos reagem e se formam.
- Na escrita de uma equação química é necessário não esquecer:
    - Cada substância que entra na reacção tem uma fórmula que não pode ser alterada (Lei das proporções definidas)
    - As substâncias que entram na reacção são identificadas por formulas químicas intercaladas pelo sinal (+) e uma seta (→) ou duas (⇌), que separa(m) os reagentes (à esquerda) dos produtos (à direita).
    - Uma equação química deve ser "acertada" em relação a cada espécie de átomo presente: colocam-se coeficientes estequiométricos antes das formulas químicas, de forma a assegurar o mesmo número de átomos de cada espécie, tanto nos reagentes como nos produtos (Lei da conservação da massa).
    - Se um reagente ou um produto forem sólidos deve colocar-se um (s) ou (c) a seguir à respectiva formula química, um (g) se for gás, um (l) se for líquido e um (aq) se estiver em solução aquosa.
- Ao contrário do que se passa nas reacções nucleares, as reacções químicas não criam nem destroem átomos nem transformam uma espécie de átomo noutra. O que

acontece é uma reorganização diferente dos átomos inicialmente presentes em diferentes combinações moleculares ou iónicas.

- Assim é possível contar o número de átomos de cada espécie antes e depois da reacção e certificar-se de que não houve ganhos nem perdas.

1.3.1. Quantidade de substância

- Quando se usa a mole, as entidades elementares devem ser especificadas, podendo ser átomos, moléculas, iões, electrões, outras partículas ou grupos especificados de tais partículas.
- Em função da definição da unidade de grandeza química de substância, o número de entidades (N) presentes numa amostra é proporcional à quantidade de substância respectiva (n), sendo a constante de proporcionalidade a constante de Avogadro (N_A).

$$N = n \times N_A$$ 6,02× 10^{23} mol

$$M = \frac{m}{n}$$

m → Massa

n → Quantidade de substância

M → Massa Molar

$$V_m = \frac{V}{n}$$

V → Volume

n → Quantidade de substância

V_m → Volume Molar (22,4 dm^3/mol)

1.3.2. Rendimento de uma reacção química: reacções completas e incompletas

- Mesmo que todos os reagentes, numa reacção química, estejam na proporção estequiométrica (proporção indicada pelos coeficientes na equação química respectiva), a reacção pode ter um rendimento inferior a 100%.
- As causas desse rendimento menor que 100% podem ser:
    - Condições desfavoráveis de operação;
    - Paragem da reacção;
    - Reacções laterais;
    - Ocorrência da reacção inversa (equilíbrio químico).
- O "sucesso" de uma reacção química pode avaliar-se através do cálculo do rendimento da reacção (η).
- O rendimento de uma reacção química obtém-se a partir da relação de duas quantidades de produto:

$$\eta\ (\%) = \frac{Quantidade, massa\ ou\ volume\ (gases) real\ de\ produto}{Quantidade, massa\ ou\ volume\ (gases) teórico\ do\ produto} \times 100$$

- A quantidade de substância, a massa ou volume (gases) real do produto é inferior à quantidade, massa ou volume teóricos, pelo que o rendimento é quase sempre inferior a 100% (ou 1).

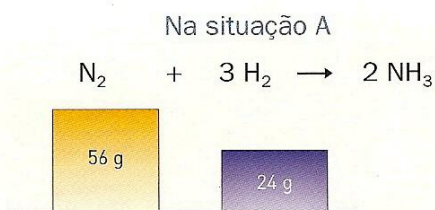
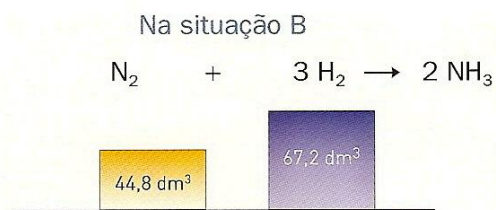
- Uma reacção diz-se completa se, pelo menos, um dos reagentes se transforma (quase) integralmente nos produtos da reacção, ou seja, se o seu rendimento se aproxima muito de 100% (ou 1).
- Uma reacção diz-se incompleta se nenhum dos reagentes se esgota, sendo neste caso o rendimento inferior a 100% (ou 1).
- As reacções de combustão, em sistema aberto, são exemplos de reacções que mais se aproximam das reacções ditas completas.

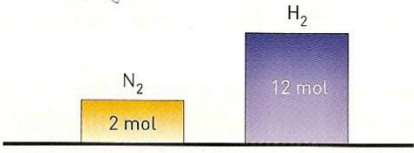
1.4. Grau de pureza dos componentes de uma mistura reaccional

- Um reagente químico pode apresentar diferentes graus de pureza e a escolha de um ou de outro tem a ver com o fim a que se destina.

$$Grau\ de\ pureza\ (\%) = \frac{massa\ da\ substância\ pura}{massa\ do\ material\ (substãncia\ pura\ mais\ impurezas)} \times 100$$

- O reagente limitante é aquele que condiciona a quantidade possível (teórica) que se pode obter do(s) produto(s) e por isso é o que existir em menor quantidade relativa.
- Se um dos reagentes é o limitante, então o(s) outro(s) será(ão) o(s) reagente(s) em excesso, uma vez que está(ão) presentes na mistura reaccional em quantidades superiores às exigidas pela estequiometria da reacção química.

Será que se consegue identificar o reagente limitante sem efectuar cálculos numéricos?

Numa primeira impressão, pela observação simples dos esquemas, poderá parecer que:

- na situação A, o reagente limitante é o di-hidrogénio;
- na situação B, é o diazoto.

Para se poder confirmar as hipóteses anteriores, é necessário realizar algumas operações matemáticas.

1. Converter os dados de todas as espécies presentes em quantidade de substância (mol)

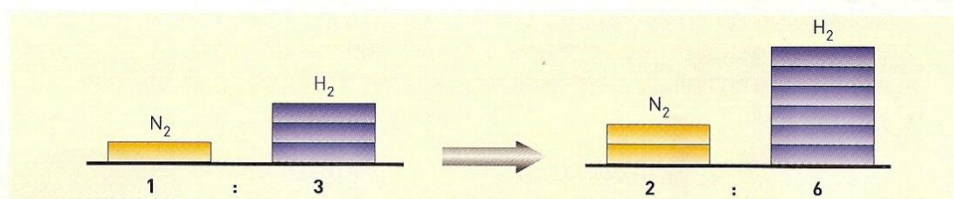
A partir da massa usa-se a relação $n = \frac{m}{M}$ (m em g e M em g mol^{-1})

A partir do volume usa-se a relação $n = \frac{V}{V_m}$ (V em dm^3 e V_m (CNPT) = 22,4 dm^3 mol^{-1})

Assim:

Na situação A

Na situação B

2. Não basta, contudo, o simples conhecimento destas quantidades; é necessário considerar **as proporções estequiométricas expressas na equação**, ou seja, 1 (N_2) : 3 (H_2).

3. Conclusão:

Na situação A existem 2 mol de N_2 para 12 mol de H_2; então **N_2 é o reagente limitante e H_2 é o reagente em excesso.**

Na situação B existem 2 mol de N_2 para 3 mol de H_2; então **H_2 é o reagente limitante e N_2 é o reagente em excesso.**

E como se pode resolver esta questão matematicamente?

Divide-se a quantidade de cada reagente pelo respectivo coeficiente estequiométrico que aparece na equação química; o menor dos quocientes indica o reagente limitante.

Na situação A

$1\ N_2(g)$	+	$3\ H_2(g)$
$\frac{2\ \text{mol}}{1\ \text{mol}} = 2$		$\frac{12\ \text{mol}}{3\ \text{mol}} = 4$

Na situação B

$1\ N_2(g)$	+	$3\ H_2(g)$
$\frac{2\ \text{mol}}{1\ \text{mol}} = 2$		$\frac{3\ \text{mol}}{3\ \text{mol}} = 1$

2. O amoníaco, a saúde e o ambiente

- A capacidade de dissolução do amoníaco na água e a sua tendência para se libertar como gás fazem dele um potencial problema ambiental.
- Biologicamente, o amoníaco é um resíduo tóxico, fruto da decomposição de alguns aminoácidos, razão pela qual é convertido em ureia no fígado e excretado pela urina.
- Mais de 80% da poluição provocada pelo amoníaco tem origem nas práticas agrícolas, principalmente nos dejectos dos animais mas também nos fertilizantes usados, como também na indústria e no tráfego.
- Uma vez na atmosfera reagem com ácidos como H_2SO_4 e HNO_3 dando origem a aerossóis com material particulado, onde está presente o ião amónio (NH_4^+).
- A remoção do NHx da atmosfera pode ocorrer através da precipitação; os gases e aerossóis são captados directamente pela superfície terrestre.

Interacção do amoníaco com componentes atmosféricos

- A acidificação provocada pelo amoníaco começa na atmosfera, onde o NH_3 reage com iões H^+, dando origem ao ião amónio NH_4^+, que pode provocar sérios impactos ambientais:
  - Acidificação do solo;
  - Eutrofização;
  - Interferência no efeito de estuda.

Segurança na manipulação do amoníaco: impactes na saúde

- Sob a forma de vapor pode atingir as vias respiratórias, originando espirros, dispneia e tosse, podendo evoluir para problemas pulmonares graves. Os olhos lacrimejam e podem manifestar-se conjuntivites.
- Sob a forma de solução aquosa, quando ingerido origina dores muito intensas com intolerância gástrica e estado de choque acompanhado, muitas vezes, por eritema ou por púrpura. Pode provocar edema da glote e dematites de contacto.
- Em caso de inalação: afastar a vítima da zona poluída e praticar reanimação respiratória, se necessário.
- Em caso de projecção para os olhos: lavar abundantemente com água de imediato.
- Em caso de projecção no corpo: tirar imediatamente a roupa molhada pelo produto e lavar-se com muita água. Solicitar imediatamente os serviços médicos.

3. Síntese do amoníaco e balanço energético

O que é um catalisador?

- Catalisador é um composto que aumenta a rapidez duma reacção, mas não é consumido durante essa reacção.
- Um catalisador é, geralmente, um metal de transição, um óxido desse tipo de metal, ou uma enzima dos organismos vivos que faz variar a rapidez de uma reacção.
- **Embora o catalisador afecte a rapidez da reacção, não tem influência na sua composição de equilíbrio.**
- Há catalisadores heterogéneos (sólidos porosos), catalisadores homogéneos (incorporados na mistura reaccional) e catalisadores biológicos (enzimas).
- As condições de temperatura, de pressão e de composição dos reagentes devem ser optimizadas de forma a maximizar a concentração de equilíbrio do produto desejado.
- Uma vez encontradas essas condições, nem sempre a rapidez da reacção é a mais desejável, pelo que é necessário procurar um catalisador adequado.
- Um catalisador óptimo é aquele que induz a maior rapidez ao processo, mas um catalisador nessas condições teria de ser de grandes dimensões, tornando-se instável.

Como actua um catalisador?

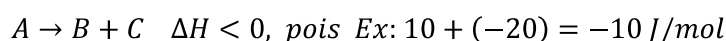
- Para que uma reacção ocorra é necessário ultrapassar uma barreira energética de forma a permitir que os reagentes colidam eficazmente e dêem origem aos produtos.
- A presença de um catalisador diminui essa barreira energética, denominada energia de activação, aumentando assim a quantidade de reagente que, por unidade de tempo, consegue vencer essa barreira (aumenta a rapidez da reacção).
- Ao diminuir a energia de activação da reacção directa, também diminui a da reacção inversa.

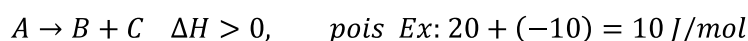
3.1. Variação de entalpia de reacção em sistemas fechados

- As moléculas para além de terem energia cinética têm energia potencial, existindo esta energia na própria molécula (intramolecular) e também entre moléculas diferentes (intermolecular).
- Para que uma reacção ocorra, é necessário que haja ruptura de ligações nos reagentes e formação de novas ligações para dar origem aos produtos.
- A energia absorvida para ruptura de uma ligação é sempre simétrica da energia libertada na formação dessa mesma ligação.
- As energias entradas para o sistema são positivas e as energias saídas do sistema são negativas.

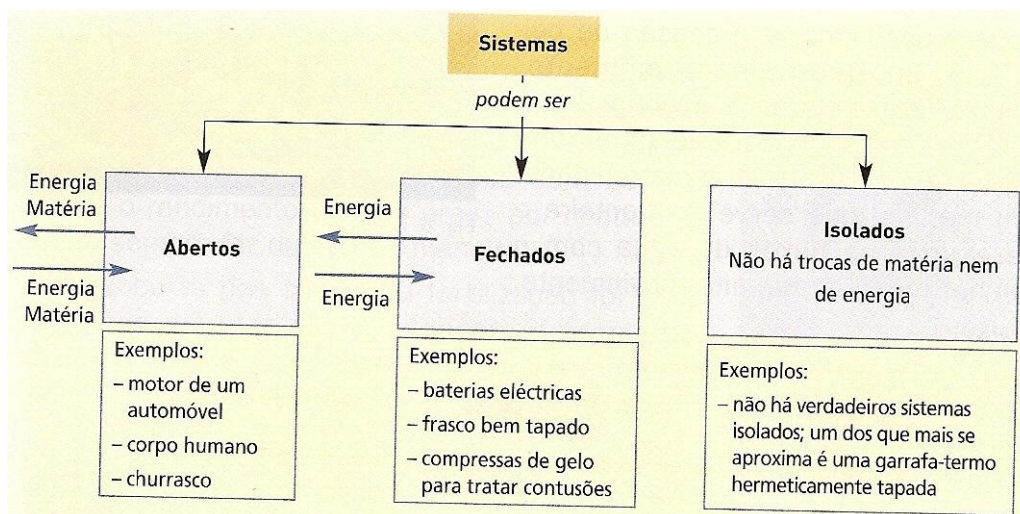
3.1.1. Balanço energético

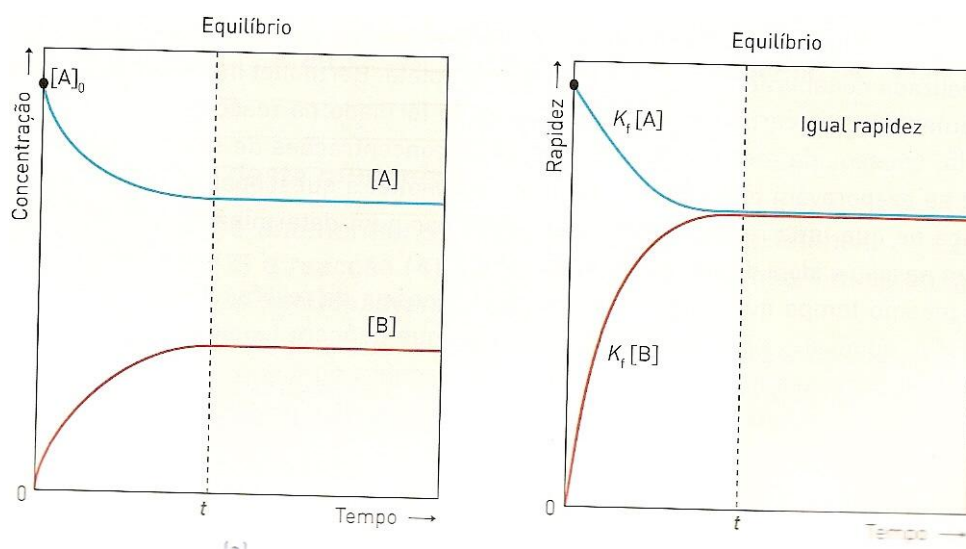
- Entre as energias recebidas pelo sistema reaccional para a ruptura de ligações (nos reagentes) e as energias libertadas na formação de novas ligações (nos produtos), é possível fazer um balanço energético, se o sistema reaccional for fechado. A energia da reacção (variação de entalpia ΔH) corresponde a esse saldo energético.
- Se a energia recebida por A para ruptura das suas ligações for inferior à energia libertada por B e C na formação de novas ligações, então o excesso de energia saíra para o exterior do sistema, pelo que o exterior aquecerá – <u>reacção exotérmica</u>.

$$A \rightarrow B + C \quad \Delta H < 0,\ pois\ \ Ex: 10 + (-20) = -10\, J/mol$$

- Se a energia recebida por A para ruptura das suas ligações for superior à energia libertada por B e C na formação de novas ligações, então a energia em falta saíra do exterior do sistema, pelo que o exterior arrefecerá – <u>reacção endotérmica</u>.

$$A \rightarrow B + C \quad \Delta H > 0, \qquad pois\ \ Ex: 20 + (-10) = 10\, J/mol$$

4. Produção Industrial do amoníaco

O que é um sistema e em que condições se classifica em aberto, fechado ou isolado?

- Sistema – parte do universo que se pretende estudar. Em Química é usualmente a mistura reaccional.
- Vizinhança ou meio exterior – tudo o que está fora do sistema.

4.1. Reversibilidade das reacções químicas

- A natureza das reacções químicas é, portanto, dinâmica, a nível macroscópico e submicroscópico.
- Assim, a reacções reversíveis são reacções que se dão simultaneamente nos dois sentidos, pelo que são inversas uma da outra, ocorrem em condições que podem não ser, necessariamente, as mesmas e têm rapidez diferente e é isso que significa as duas semi-setas com sentidos opostos (⇌).
- É uma simples convenção considerar como reacção directa, aquela em que se considera como reagentes as espécies à esquerda de (⇌), e como reacção inversa, aquela em que se considera como reagentes as espécies químicas à direita de (⇌).

- A concentração do reagente A vai diminuindo e a do produto B vai aumentando.

- A rapidez do consumo de A vai diminuir ao longo do tempo, enquanto a rapidez da formação de B vai aumentando.
- A partir de um certo instante **t**, detecta-se que a composição quantitativa da mistura reaccional permanece constante.
- Paralelamente, a partir do mesmo instante **t**, a rapidez das duas reacções atinge o mesmo valor.
- A partir desse instante **t**, a reacção atinge o estado de equilíbrio químico.
- Um sistema atinge um estado de equilíbrio químico quando:
    - Não houver manifestações a nível macroscópico;
    - O sistema for fechado;
    - As condições de operação das reacções directa e inversa forem as mesmas;
    - A rapidez da reacção directa for igual à da reacção inversa.

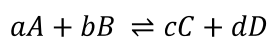
4.2. Equilíbrio químico como exemplo de um equilíbrio dinâmico

- O conceito de equilíbrio químico como equilíbrio dinâmico é bastante complexo, porque ocorre a nível submicroscópico; por isso, é necessário um certo esforço da imaginação para perceber que, no mesmo recipiente, onde reagentes e produtos se encontram em contacto directo e onde nada parece acontecer, existe um frenesim molecular traduzido pela ocorrência simultânea das duas reacções directa e inversa com a mesma rapidez.
- Em sistema fechado, todas as reacções tendem para o equilíbrio químico.
- Um equilíbrio químico caracteriza-se:
    - Macroscopicamente:
        - Ocorre em sistema fechado;
        - Os intervenientes não se esgotam no decorrer do tempo;
        - A partir de um certo instante, a reacção parece ter terminado;
        - Não há nenhuma alteração de qualquer propriedade macroscópica;
        - Atinge-se independentemente de se partir de reagentes ou de produtos.
    - Submicroscopicamente:
        - As reacções directa e inversa continuam a processar-se, ambas com a mesma rapidez – equilíbrio dinâmico.
        - Responde a alterações nas condições de equilíbrio até alcançar uma nova situação de equilíbrio.
- Componentes da mistura reaccional com uma só fase – equilíbrio químico homogéneo.

- Componentes da mistura reaccional com mais de uma fase – equilíbrio químico heterogéneo.

4.3. Constante de equilíbrio, K_c: lei de Guldberg e Waage

- Estes cientistas mostraram que o equilíbrio pode ser atingido a partir de qualquer dos "lados" da reacção, pelo que qualquer reacção de equilíbrio é uma competição entre as reacções directa e inversa.
- Chegaram a uma relação matemática – constante de equilíbrio.

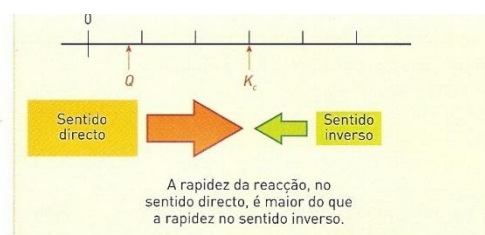
$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

à temperatura T, é possível caracterizar a composição da mistura reaccional em equilíbrio, através de uma constante K_c:

$$K_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

- [A], [B], [C] e [D] representam as concentrações molares dos diferentes intervenientes da reacção, medidas na situação de equilíbrio, à temperatura T;
- Os expoentes a,b,c e d representam os coeficientes estequiométricos dos intervenientes A, B, C e D da reacção;
- K_c depende da temperatura, isto é, existe um valor diferente de K_c para cada temperatura à qual a reacção tem lugar;
- Traduz igualmente a lei de Guldberg e Waage, também designada por lei de acção de massas.
- O valor da constante de equilíbrio:
  - Depende da estequiometria da reacção;
  - Depende da temperatura;
  - Não depende da concentração inicial do sistema reaccional.

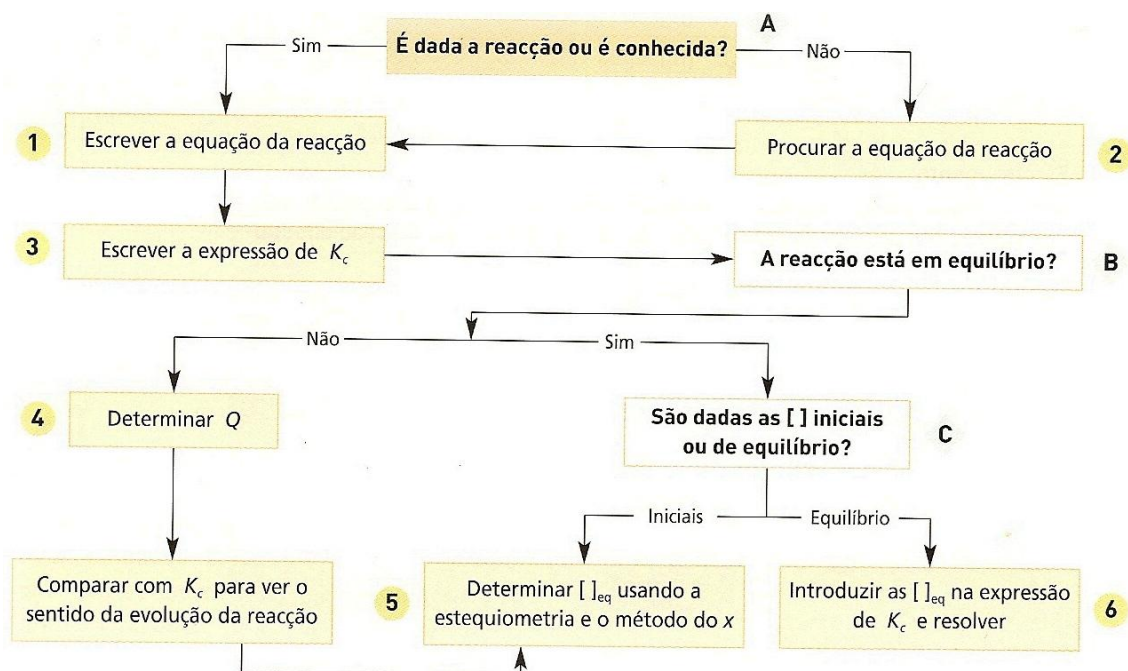
4.4. Quociente da reacção, Q

$$Q_c = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

- Comparam-se os valores de Q e de K_c. Se Q = K_c, o sistema está em equilíbrio, caso Q ≠ K_c, então o sistema está em desequilíbrio.

Será que as constantes de equilíbrio da reacção directa e da reacção inversa têm o mesmo valor?

- Como se definiu K_c da reacção para um dado sentido, se esta for escrita de forma inversa, a constante designar-se-á K'_c e terá outro valor.
- Para qualquer reacção química, o valor da constante de equilíbrio para a reacção inversa é o inverso do valor da constante de equilíbrio para a reacção directa.

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

Como se resolvem exercícios numéricos sobre o equilíbrio químico?

4.5. Relação entre K_c e a extensão da reacção

Situação de K_c	Situação no equilíbrio	
1. Valores elevados de K_c ($K_c >> 1$) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI(g)$ $K_c = 4{,}0 \times 10^{31}$ a 300 K	Domínio dos **produtos** sobre os reagentes → **maior extensão da reacção directa.**	**Reagentes** $\rightleftharpoons$ **Produtos** $K >> 1$
2. Valores intermédios de K_c $2\,BrCl(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + Cl_2(g)$ $K_c = 5$ a 1000 K	**Não há predominância de reagentes sobre os produtos** ou vice-versa → **a extensão das duas reacções é idêntica.**	**Reagentes** $\rightleftharpoons$ **Produtos** $K \simeq 1$
3. Valores pequenos de K_c ($K_c << 1$) $F_2(g) \rightleftharpoons 2\,F(g)$ $K_c = 7{,}3 \times 10^{-13}$ a 500 K	Domínio dos **reagentes** sobre os **produtos** → **maior extensão da reacção inversa.**	**Reagentes** $\rightleftharpoons$ **Produtos** $K << 1$

Tendo em conta a relação de K_c com K'_c, $\boldsymbol{K'_c = \frac{1}{K_c}}$, pode concluir-se que:

- **situação 1** – A reacção é muito extensa no sentido directo e pouco extensa no sentido inverso.
- **situação 2** – A reacção é tão extensa no sentido directo como no inverso.
- **situação 3** – A reacção é pouco extensa no sentido directo e muito extensa no sentido inverso.

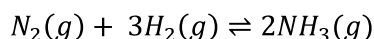
5. Controlo da produção industrial

5.1. Factores que influenciam a evolução do sistema reaccional; Princípio de Le Châtelier

- As perturbações possíveis de efectuar sobre um sistema reaccional são aquelas que se relacionam com os factores que afectam a expressão da constante de equilíbrio:
  - Concentração dos componentes da mistura reaccional;
  - Pressão, no caso dos gases;
  - Temperatura;
- Sempre que se provoca qualquer perturbação, o sistema reaccional entra em desequilíbrio e a reacção evolui de forma a estabelecer um novo estado de equilíbrio.
- O novo estado de equilíbrio é aquele que reduz parcialmente o efeito que o produziu – Princípio de Le Châtelier.

> "Se um sistema em equilíbrio é sujeito a uma variação na pressão, na temperatura ou na quantidade química de um componente, haverá tendência para a evolução da reacção no sentido em que se reduz o efeito dessa alteração."

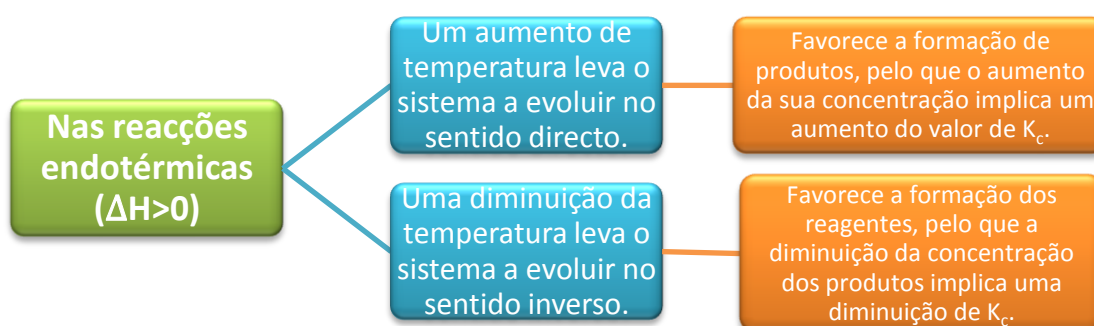
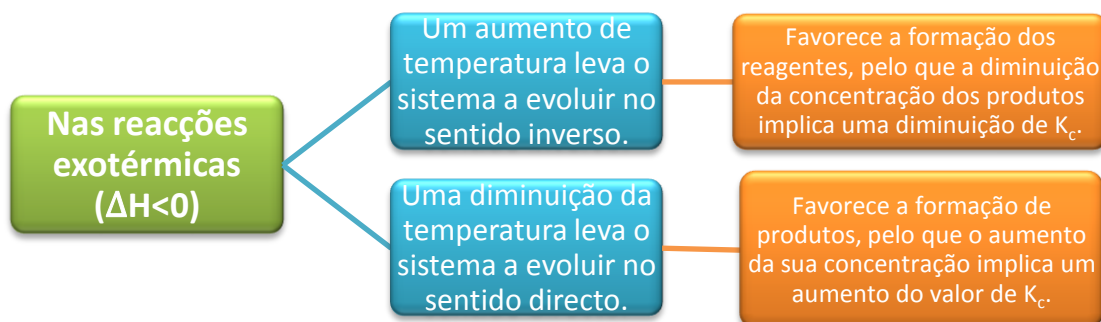
5.1.1. Adicionando/removendo reagentes ou produtos a temperatura constante

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

- Ao adicionar hidrogénio, isto vai aumentar a sua concentração na mistura reaccional, pelo que segundo o Princípio de Le Châtelier, a reacção evoluirá no sentido de contrariar este efeito, ou seja, no sentido de diminuir a sua concentração. A reacção evoluirá no sentido directo.
- Ao adicionar amoníaco e utilizando o mesmo princípio, a previsão aponta para a evolução da reacção no sentido de contrariar essa perturbação, logo no sentido de diminuir a concentração do amoníaco, pelo que a reacção evolui no sentido inverso.
- A evolução prevista pelo Princípio de Le Châtelier pode ser explicada por comparação de Q e de K_c. Assim a adição de H_2 ou N_2 aumenta a sua concentração e o valor de Q passa a ser inferior a K_c, pelo que a rapidez da reacção directa aumenta, até que Q volte a igualar K_c, pelo que a reacção vai evoluir no sentido directo.

5.1.2. Comprimindo/expandindo uma mistura reaccional gasosa a temperatura constante

- A compressão pode afectar os equilíbrios em que pelo menos um dos componentes é um gás. Pelo Princípio de Le Châtelier, a evolução da reacção dá-se no sentido de minimizar esta perturbação, ou seja, no sentido de diminuir a pressão. Uma diminuição de pressão corresponde a uma evolução no sentido em que a quantidade química total de partículas gasosas seja menor – sentido directo.
- Uma descompressão provocará, de acordo com o Princípio de Le Châtelier, a evolução da reacção no sentido em que contrarie aquela perturbação, pelo que a reacção evolui no sentido em que há aumento da quantidade química total de partículas gasosas, ou seja, no sentido inverso.
- Se a quantidade química de reagentes gasosos fosse igual à quantidade química de produtos gasosos, uma variação de pressão não afectaria o equilíbrio.
- Aumentar a pressão, por injecção de partículas de gás inerte, não tem qualquer efeito se o volume do sistema não se alterar.

5.1.3. Aquecendo/arrefecendo a mistura reaccional

- Uma variação na temperatura vai alterar a rapidez das duas reacções e ambas reagem a essa alteração no mesmo sentido: se a temperatura aumenta, tanto a reacção directa como a inversa têm a sua rapidez aumentada; se a temperatura diminui, a rapidez das duas diminui.
- Quando se aumenta a temperatura de um sistema em equilíbrio, o sistema vai reagir no sentido de consumir essa energia.
- Quando se diminui a temperatura de um sistema este vai reagir no sentido de aumentar a energia.

5.2. Alteração do equilíbrio químico à escola industrial

Como se pode provocar alterações do equilíbrio químico quando se pretende trabalhar à escala industrial?

- É necessário ter em conta que, quando se pretende obter industrialmente, determinado produto, para além dos princípios físico-químicos subjacentes ao processo, é importante não esquecer o "valor" industrial do tempo, ou seja, a quantidade produzida por unidade de tempo, bem como os custos implicados pelas condições de operação.

Condições de operação para a síntese de amoníaco

- Segundo a Lei de Avogadro, ao referir que volumes iguais de gases, à mesma pressão e temperatura, contêm o mesmo número de moléculas, significa que estes gases entram no reactor na proporção de 1 molécula de azoto para 3 moléculas de hidrogénio, que é a proporção exigida pela equação química.
- Em algumas situações, pode optar-se por usar excesso de um dos reagentes quando houver necessidade de gastar ao máximo o outro reagente (se for muito caro).
- Como a reacção directa (produção de amoníaco, que é o que se pretende) é exotérmica, de acordo com o princípio de Le Châtelier, a produção de amoníaco será favorecida se a temperatura diminuir; o sistema irá responder evoluindo de forma de contrariar tal alteração. Logo, para se obter a maior quantidade possível de amoníaco na composição de equilíbrio, a temperatura deverá ser tão baixa quanto possível. Contudo, como quanto menor for a temperatura mais lenta se torna a reacção, as temperaturas assim tão baixas não são viáveis, pelo que é necessário que a mistura atinja o equilíbrio no menor intervalo de tempo possível, mas de forma a que também

tenha tempo suficiente para estar em contacto com o catalisador, pelo que a temperatura escolhida é de 400-**450ºC**, pois permite a obtenção de uma elevada proporção de amoníaco num intervalo de tempo curto.

- De acordo com o princípio de Le Châtelier, a produção de amoníaco seria favorecida se a pressão aumentar; o sistema irá responder evoluindo de forma a contrariar tal alteração, evoluindo, assim, no sentido em que resulta um menor número de moléculas – sentido directo. Deste modo, para obter a maior quantidade possível de amoníaco é necessário utilizar uma pressão tão elevada quanto possível, pois isso favorecia também o contacto das moléculas com o catalisador, o que aumentaria a rapidez da reacção. Contudo, **200 atm** não é uma pressão muito elevada, pois a obtenção de altas pressões é muito dispendiosa, pelo que não compensaria.
- Na ausência de **catalisador**, a reacção de síntese de amoníaco seria demasiado lenta, pelo que a utilização de catalisador é imprescindível para assegurar que a reacção é suficientemente rápida para atingir o equilíbrio durante um pequeno intervalo de tempo de permanência dos gases dentro do reactor.

Tema 2
Água

1. Água da chuva, água destilada e água pura

1.1. Água da chuva, água destilada e água pura: composição química e pH

- A composição química de uma água natural é obtida a partir de uma fonte enorme de solutos entre os quais aniões dissolvidos (CO_3^{2-}, Cl^-, F^-), catiões dissolvidos (Ca^+, Mg^+, Na^+, K^+, Zn^{2+}), gases dissolvidos (O_2, CO_2), sílica, colóides e matéria orgânica.
- A maior parte das águas naturais tem valores de pH na gama dos 5,0 e 8,5.
- A água da chuva é formada pela água evaporada dos mares e lagos que, ao elevar-se na atmosfera, encontra ar frio e condensa na forma de gotas. Ao cair, as gotas de água dissolvem alguns materiais da atmosfera (materiais particulados, poeiras e gases) dos quais se destacam o dióxido de carbono pela sua influência no pH da água da chuva normal, cujo valor médio é 5,6.
- A água destilada é a que se aproxima mais da definição de água quimicamente pura (água que à temperatura de 25ºC, tem pH = 7). Esta é o resultado sucessivas destilações da água normal, após filtração, sendo portanto fervida, evaporada e o vapor condensado, com objectivo de remover as partículas em solução.

- É muito frequente associar a ideia de pH = 7 à água destilada, mas quando se determina experimentalmente esse parâmetro verifica-se que os seus valores são entre 5,5 e 6,0.
- Este facto deve-se ao contacto da água destilada com a atmosfera, reagindo assim com o CO_2 atmosférico que nela se vai dissolver, o que implica uma diminuição do pH para valores inferiores a 7.

1.2. pH – uma medida de acidez, de basicidade e de neutralidade

- O pH de uma solução é, portanto, um parâmetro relacionado com a sua acidez/basicidade.
- O pH é uma função logarítmica da concentração do ião hidrogénio ou hidroxónio.

$$pH = -log_{10}[H^+] \quad e \quad 10^{-pH} = [H^+]$$

  Em que log é o logaritmo de base 10 e $[H^+]$ é a concentração molar dos iões hidrogénio, expressa em mol/L de solução.
- A variação de uma unidade no pH significa uma alteração de 10 vezes no nível de acidez ou de basicidade de uma solução. Ex: uma solução de pH = 1 diz 10 vezes mais ácida que uma solução de pH = 2, porque a concentração do ião hidrogénio quando o pH = 1 é 10 vezes maior que a concentração do ião hidrogénio quando o pH = 2.
- Quando se pretende comparar a acidez ou a basicidade de duas soluções, esta comparação só é válida se o solvente, usado nas duas soluções, for a água.
- A escala de pH varia entre 0 e 14, à temperatura de 25ºC.

1.3. Ácidos e bases – uma evolução histórica

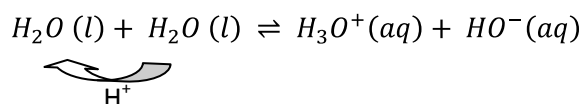
- Segundo a teoria de Brøsted e Lowry:
  - Um ácido é uma substância a partir da qual se pode retirar um protão (H^+) – cede H^+.
  - Uma base é uma substância que remove um protão (H^+) do ácido – recebe H^+.
- Brøsted usava H^+ e Lowry usava H_3O^+.
- O modelo de ácidos e bases segundo Brøsted-Lowry produziu o conceito de par ácido-base conjugados. A parte remanescente do ácido depois de dar o ião H^+ designa-se por base conjugada. O ácido formado quando a base aceita o ião H^+ é designada ácido conjugado. $HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$, em que HA/A^- e H_3O^+/H_2O são os pares conjugados.
- Existiam, no entanto, também outros problemas com esta teoria, dado que servia para todos os solventes polares (água, amoníaco, ácido acético…) mas falhava na explicação do comportamento dos ácidos e das bases em solventes apróticos (sem libertação de H^+), como o benzeno.

- Vantagens do modelo de ácidos e bases segundo Brøsted-Lowry:
  - Os ácidos e as bases podem ser iões ou moléculas neutras.
  - Os ácidos e as bases podem ser qualquer molécula que tenha pelo menos um par de electrões não ligantes.
  - É explicado o papel desempenhado pela água nas reacções de ácido-base.
  - Pode ser aplicada a soluções com solventes diferentes da água e até a reacções que ocorrem em fase gasosa ou sólida.
  - Relaciona os ácidos e as bases com os respectivos pares conjugados e explica as suas forças relativas.
  - Compara as forças relativas de pares de ácidos e de pares de bases.

1.4. Água destilada e água "pura"

- A água destilada é uma solução muito diluída, em que, para além de outros iões, estão presentes iões hidróxido (HO^-) e iões hidroxónio (H_3O^-), porque, como em muitos outros solventes, as moléculas de água reagem entre si, segundo uma reacção que se designa por auto-ionização:

$$H_2O\ (l) +\ H_2O\ (l)\ \rightleftharpoons\ H_3O^+(aq) +\ HO^-(aq)$$

H^+

- À temperatura de 25ºC, a água destilada apresenta [H_3O^-] = 1,0 × 10^{-7} mol/dm^3 e [HO^-] = 1,0 × 10^{-7} mol/dm^3.

Qual será a relação que existe entre [H_3O^-], [HO^-] e pH?

- Para estabelecer uma relação entre [H_3O^-], [HO^-] e pH, é necessário considerar a auto--ionização da água e a sua característica de ser anfotérica, isto é, de tanto se poder comportar como um ácido ou como uma base.
- A constante de equilíbrio da reacção de auto-ionização da água é dada pela expressão:

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{[H_2O] \times [H_2O]}$$

  Mas como se considera $[H_2O]$ = 1, então $K_c =\ [H_3O^+] \times [HO^-]$.
- A constante K_w designa-se constante de auto-ionização da água ou apenas constante de ionização da água. K_w = 1,00× 10^{-14}, à temperatura de 25ºC.
- Embora K_w seja definido em termos de dissociação de água, a constante de equilíbrio é igualmente válida para soluções de ácidos e bases dissolvidos em água. Qualquer que seja a fonte de iões H_3O^- e HO^- na água, o produto das concentrações, no equilíbrio e à temperatura de 25ºC, é sempre 1,00× 10^{-14}.
- Os valores de [H_3O^-] e [HO^-] podem assim ser determinados a partir da raiz quadrada de K_w.

$$pH =\ -\log[H_3O^+]$$

$$pHO = -\log[HO^-]$$

$$14 = pH + pHO$$

- Uma solução, à temperatura de 25ºC, diz-se:
  - Ácida se $[H_3O^-] > [HO^-]$ => pH < 7
  - Neutra se $[H_3O^-] = [HO^-]$ => pH = 7
  - Básico se $[H_3O^-] < [HO^-]$ => pH > 7

A variação do pH da água "pura" com a temperatura

- O aumento de temperatura conduziu a um aumento de K_w.
- Quando se eleva a temperatura da água, o equilíbrio evoluirá de forma a diminuir a temperatura.
- Como $K_c = [H_3O^+] \times [HO^-]$ e aumento, então pode concluir-se que as concentrações $[H_3O^-]$ e $[HO^-]$ também aumentaram; foi, então favorecido o sentido directo do equilíbrio anterior. Isto significa que:
  - A reacção é endotérmica;
  - O pH da água diminui com o aumento da temperatura (devido ao aumento de $[H_3O^-]$).
- Se o pH da água diminui com o aumento da temperatura, será que significa que a água vai ficar mais ácida a temperaturas superiores?
  - Uma solução é acida quando tem excesso de iões H_3O^- em relação aos iões HO^-
  - No caso da água "pura", existe sempre o mesmo número de iões H_3O^- e de iões HO^-.
- Logo, a água terá de permanecer neutra, mesmo com alterações do seu pH, mas a condição de neutralidade deixa de ser pH = 7 para temperaturas diferentes de 25ºC.

2. Águas minerais e de abastecimento público: a acidez e a basicidade das águas

2.1. Água potável: águas minerais e de abastecimento público

- Nas águas destinadas ao consumo humano, podem considerar-se três tipos:
  - Águas minerais naturais;
  - Águas de nascente;
  - Águas destinadas ao consumo humano.
- A definição de água mineral natural contida na directiva assenta em quatro aspectos:
  - Origem subterrânea e protegida;
  - Pureza bacteriológica original;
  - Estabilidade dos componentes físico-químicos;

- Certos efeitos favoráveis à saúde.
- Água de nascente caracteriza-se por:
  - Respeito dos parâmetros físico-químicos aplicáveis às demais águas destinadas ao consumo humano;
  - Pureza bacteriológica original.
- Estas duas águas naturais categorias em comum as exigências que visam assegurar a sua qualidade:
  - Obrigação de engarrafamento no local de nascente;
  - Interdição de transporte em contentores-cisterna;
  - Proibição de todo e qualquer tratamento susceptível de modificar as características essenciais da água.
- Existem limites de concentração e menções de rotulagem para os constituintes das águas minerais, bem como condições especiais de utilização de ar enriquecido em ozono para o tratamento de águas minerais naturais e de águas de nascente.
- Quase todas as análises de águas estabelecem dois valores para os parâmetros a estudar – o VMR (Valor Máximo Recomendado) e o VMA (Valor Máximo Admissível).
- Os VMA e os VMR só se utilizam para as águas de rega, superficiais e piscícolas. Para os efluentes usam-se VLE (Valores Limites de Emissão).
- Para as águas potáveis usam-se os Valores paramétricos.

2.2. Água gaseificada e água da chuva: acidificação artificial e natural provocada pelo dióxido de carbono

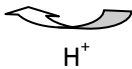
- Como já se referiu, tanto a água da chuva como a água destilada após contacto com a atmosfera, apresentam um pH diferente de 7, devendo-se isso ao dióxido de carbono.

2.2.1. Ionização de ácidos em água

- O ácido nítrico em água vai ionizar-se. Este ioniza-se, porque, embora o ácido nítrico seja um composto molecular e não iónico, a reacção com o solvente conduz à formação de iões.
- No caso das bases que contêm o ião hidróxido, dado que já são compostos iónicos, a água apenas facilita a dissociação nos seus iões. Contudo, nas bases que não possuem na sua composição o ião hidróxido estas ionizam-se.
- Quando um ácido reage com uma base, em grande ou pequena extensão, diz-se que se está na presença de uma reacção de ácido-base.
- Da mesma forma que se identificaram os pares ácido-base conjugados na auto-ionização da água, também é possível identificar os pares conjugados para reacções de ácido-base.

- É de notar que só podem ser pares ácido-base conjugados aquelas partículas que diferem apenas num H^+. As espécies químicas que tal como o amoníaco e a água se comportam tanto como ácidos ou como bases denominam-se espécies químicas anfotéricas.

Será que ácido forte tem o mesmo significado de ácido concentrado? E base fraca e diluída terão o mesmo significado?

- Concentrado e diluído são termos que se referem à concentração de uma espécie ácida ou básica numa solução aquosa.
- Forte e fraco, tanto para ácidos como para bases, são termos relacionados com a extensão da reacção de ionização respectiva.
- Assim um ácido e uma base fortes são aqueles que se ionizam completamente na água, pelo que 100% do ácido origina iões H_3O^- e 100% da base origina iões HO^-.
- Um ácido e uma base são fracos porque apenas se ionizam numa certa percentagem.

Qual será a razão de, em ionizações/dissociações, se utilizar uma seta e noutras duas setas?

- Uma seta usa-se para atribuir o significado de reacção muito extensa (praticamente 100% ionizada/dissociada);
- Duas setas utilizam-se para indicar que a reacção é pouco extensa (ionização/dissociação inferior a 100%)

2.2.2. Aplicação da constante de equilíbrio às reacções de ionização de ácidos e de bases em água: K_a e K_b

- **Ácidos:** $CH_3COOH\ (aq) +\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) +\ CH_3COO^-(aq)$

H^+

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

- A constante K_a é chamada constante de ionização ou de acidez ou de protólise do ácido acético e só depende da temperatura.
- **Bases:** $NH_3(aq) +\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons\ NH_4^+(aq) +\ HO^-(aq)$

H^+

$$K_b = \frac{[HO^-] \times [NH_4^+]}{[NH_3]}$$

- A constante K_b é chamada constante de ionização do amoníaco ou constante de basicidade e só depende da temperatura.
- Para ácidos e bases fracos:
  - K_a e K_b têm sempre valores menos que 1.
  - Os ácidos com valores elevados de K_a são mais fortes que aqueles com valores de K_a pequenos, pois ionizam-se mais.
  - As bases com valores mais elevados de K_b são mais fortes que aquelas que têm valores de K_b mais pequenos, pois ionizam-se/dissociam-se mais.

2.2.3. Forças relativas de ácidos bases

- Existe uma relação simples entre K_a e K_b de um par ácido-base conjugado de um ácido fraco ou uma base fraca.
- Quando se "adicionam" duas equações químicas, a constante de equilíbrio resultante para a reacção global é produto das constantes das duas primeiras: K_c=K_w
- Uma vez que o produto das constantes K_a e K_b é igual à constante da equação resultante da soma das duas equações químicas anteriores: $K_w = K_a \times K_b$
- À temperatura de 25ºC, $K_w = 1{,}00 \times 10^{-14}$, portanto, se for conhecida K_a é fácil calcular K_B da sua base conjugada.

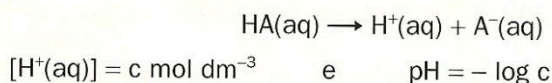
$$14 = pK_a + pK_b$$

Como se poderá calcular o pH de uma solução diluída de um ácido ou de uma base fortes, a 25ºC?

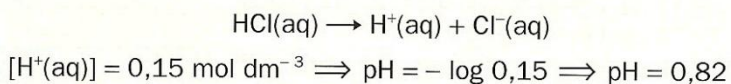
1.° Ácido forte

Como o ácido é forte, a ionização é praticamente completa, pelo que a concentração do ião hidrogénio está directamente relacionada com a concentração do ácido que os originou[1]. Para um ácido monoprótico HA :

$$HA(aq) \longrightarrow H^+(aq) + A^-(aq)$$

$[H^+(aq)] = c \text{ mol dm}^{-3}$ e $pH = -\log c$

Exemplo: Determine o pH de uma solução de ácido clorídrico 0,15 mol dm⁻³.

$$HCl(aq) \longrightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$$

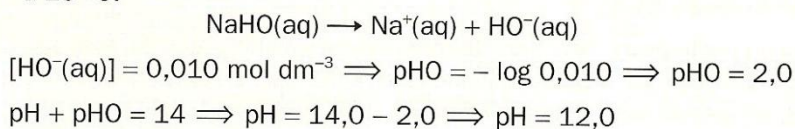
$$[H^+(aq)] = 0{,}15 \text{ mol dm}^{-3} \Longrightarrow pH = -\log 0{,}15 \Longrightarrow pH = 0{,}82$$

2.° Base forte

Sendo a base forte, a sua dissociação em solução aquosa é completa; calcula-se a concentração do ião HO^-, o valor de pHO e, por fim, a partir da constante de autoprotólise da água, o valor de pH.

Exemplo: Determine o pH de uma solução aquosa de NaHO 0,010 mol dm^{-3}, a 25 °C.

$$NaHO(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + HO^-(aq)$$

$$[HO^-(aq)] = 0{,}010 \text{ mol dm}^{-3} \Longrightarrow pHO = -\log 0{,}010 \Longrightarrow pHO = 2{,}0$$

$$pH + pHO = 14 \Longrightarrow pH = 14{,}0 - 2{,}0 \Longrightarrow pH = 12{,}0$$

Como

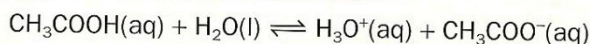
se poderá calcular o pH de uma solução diluída de um ácido ou de uma base fracos e monopróticos, a 25ºC?

3.° Ácido fraco

Sendo a ionização pouco extensa, é necessário calcular as concentrações de equilíbrio a partir dos valores da concentração inicial do ácido e da respectiva constante de acidez.

Exemplo: Calcule o pH de uma solução de ácido acético, CH_3COOH 0,15 mol dm^{-3}, em que $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$.

a) Equação química da reacção de ionização

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + CH_3COO^-(aq)$$

b) Expressão da constante de equilíbrio

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

c) Organização de uma tabela, para simplificar a resolução, designando por "x" a quantidade de CH_3COOH que se ioniza:

	CH_3COOH	CH_3COO^-	H_3O^+
Concentração inicial/mol dm^{-3}	**0,15**	**0**	**$\cong 0$**
Variação/mol dm^{-3}	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio/mol dm^{-3}	**0,15 − x**	x	x

d) Substituição dos valores das concentrações de equilíbrio na expressão de K_a:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \times [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}15 - x}$$

e) Assumir que sendo a concentração inicial do ácido não muito baixa, e o valor de K_a relativamente baixo, é possível considerar

$$x << 0{,}15^{(2)} \Longrightarrow 0{,}15 - x \cong 0{,}15^*$$

$$\Longrightarrow x^2 = 1{,}8 \times 10^{-5} \times 0{,}15 \Longrightarrow x = 1{,}6 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log 1{,}6 \times 10^{-3} \Longrightarrow pH = 2{,}8$$

* Neste caso, a simplificação é válida porque $\frac{1{,}6 \times 10^{-3}}{0{,}15} \times 100 = 1{,}1\%$

4.° Base fraca

O procedimento é idêntico ao utilizado para o caso de ácido fraco: calcula-se a concentração do ião HO^- a partir dos valores da concentração inicial da base e da respectiva constante de basicidade.

Exemplo: Calcule o pH de uma solução aquosa de amoníaco 0,050 mol dm^{-3}, a 25 °C.

$$NH_3(aq) + H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + HO^-(aq) \qquad K_b(NH_3) = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

	NH_3	NH_4^+	HO^-
Concentração inicial/mol dm^{-3}	**0,050**	**0**	**$\cong 0$**
Variação/mol dm^{-3}	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração no equilíbrio/mol dm^{-3}	**0,050 − x**	x	x

$$K_b = \frac{[HO^-] \times [NH_4^+]}{[NH_3]} \Longrightarrow 1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}050 - x}$$

simplificação $0{,}050 - x \cong 0{,}050$, pois $\left(\frac{9{,}5 \times 10^{-4}}{0{,}050} \times 100 = 1{,}9\%\right)$

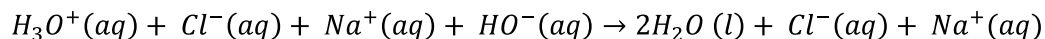
$x = [HO^-] = 9{,}5 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}

$$pHO = -\log 9{,}5 \times 10^{-4} \Longrightarrow pHO = 3{,}02 \Longrightarrow$$

$$\Longrightarrow pH = 14{,}00 - 3{,}02 \Longleftrightarrow pH = 10{,}98$$

- Os ácidos fortes são aqueles que têm um valor de K_a muito elevado e as bases fortes são aquelas que têm um valor de K_b muito elevado.

2.2.4. Neutralização: uma reacção de ácido forte e base forte

$$H_3O^+(aq) + Cl^-(aq) + Na^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O\ (l) + Cl^-(aq) + Na^+(aq)$$

- Esta reacção pode considerar-se praticamente completa, resultando uma solução de um sal neutro.
- Estas reacções entre um ácido forte e uma base forte designam-se neutralizações.
- Uma reacção ácido-base é utilizada, muitas vezes no laboratório, como ponto de partida para a determinação rigorosa da concentração de uma solução (ácida ou alcalina) que se desconhece.

E como proceder?

- Faz-se reagir a solução com outra de concentração rigorosamente conhecida. Este processo experimental de determinação da concentração de uma solução é designado por titulação. E como os reagentes são um ácido e uma base, designa-se titulação ácido-base.

Mas qualquer reacção química serve de base a uma titulação?

- Numa titulação há três aspectos essenciais a considerar:
  - O conhecimento da reacção química, que deve ser única, rápida e completa.
  - A medida rigorosa de volumes e de massas.
  - A detecção do ponto final da titulação, através da variação brusca de uma propriedade do titulado, que deve ser facilmente detectável.

Como se realiza uma titulação?

- Para realizar uma titulação adiciona-se a solução titulante contida numa bureta a uma solução contida num Erlenmeyer – titulado – , até se atingir o ponto de equivalência; este corresponde à situação em que todo o titulado reagiu completamente com o titulante – reacção completa e estequiométrica.
- É muito difícil detectar exactamente o ponto de equivalência, sendo, por isso, detectado o ponto final através de uma variação brusca de uma propriedade física ou química do titulado.
- A diferença entre o ponto de equivalência e o ponto final deve ser o menor possível e designa-se por erro de titulação.

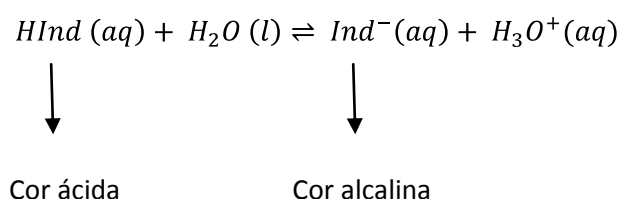
E como se detecta o ponto final de uma titulação?

- Indicador colorimétrico de ácido-base;
- Medidor de pH – método potenciométrico.

O que são indicadores colorimétricos de ácido-base?

- É uma substância (ácido ou base orgânica fracos), em solução aquosa, ou outra, cuja cor varia num intervalo de pH conhecido. Podem existir nas duas formas ácido-base conjugados, que apresentam cores diferentes.
- O indicador universal de pH, como é uma mistura de vários indicadores, tem anexada uma escala de cores de referência para avaliar o pH.

$$HInd\ (aq) +\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons\ Ind^-(aq) +\ H_3O^+(aq)$$

Cor ácida — Cor alcalina

- Se [HInd(aq)] ≥ 10 × [Ind$^-$(aq)], observar-se-á a cor correspondente a HInd(aq).
- Se [Ind$^-$(aq)] ≥10 × [HInd(aq)], a solução apresentará a cor de Ind$^-$(aq).
- Se as concentrações das duas partículas forem aproximadas, a solução apresentará uma cor correspondente à mistura das duas cores ácida e alcalina.

$$K_{Ind} = \frac{[Ind^-] \times [H_3O^-]}{[HInd]}$$

- Para cada indicador ácido-base está definido um intervalo de valores de pH, designado por zona de viragem, em que o indicador apresenta uma cor correspondente à mistura das cores ácida e alcalina.

O que é um medidor de pH?

- É um aparelho que, após calibração e quando introduzido na solução, indica directamente o pH da mesma.

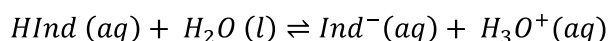
(VER GRÁFICOS DAS PÁGINAS 106 E 107)

- É a força relativa do ácido e da base utilizados na titulação que determinam o pH do titulado no ponto de equivalência.
  - pH = 7 => Titulação ácido forte-base forte.
  - pH > 7 => Titulação ácido fraco-base forte.

- pH < 7 => Titulação ácido forte-base fraca.

Como detectar o ponto de equivalência de uma titulação ácido-base?

- Escolher um indicador ácido-base para assinalar, de forma precisa e por meio de uma mudança de cor, o momento em que se atingiu o ponto de equivalência.

$$HInd\ (aq) +\ H_2O\ (l) \rightleftharpoons Ind^-(aq) +\ H_3O^+(aq)$$

$$K_{Ind} = \frac{[Ind^-(aq)] \times [H_3O^+(aq)]}{[HInd\ (aq)]}$$

$$[HInd\ (aq)] = [Ind^-(aq)] \Rightarrow K_{Ind} = [H_3O^+(aq)] \Rightarrow pH = pK_{Ind}$$

- O indicador a escolher para uma determinada titulação ácido-base dever ter pK_{Ind} o mais próximo possível do pH do ponto de equivalência.
- A zona de viragem do indicador tem de estar contida na zona de variação brusca de pH que ocorre no ponto de equivalência, para que este possa ser utilizado na dita titulação.
- Como escolher um indicador para uma titulação ácido-base?
    - O pH do ponto de equivalência deve estar contido na zona de viragem do indicador, ou seja, o pK_{Ind} deve situar-se o mais próximo possível do pH do ponto de equivalência.
    - O indicador deve apresentar uma zona de viragem bastante estreita.
    - A zona de viragem do indicador deve estar localizada na zona de variação de pH da curva de titulação.

2.2.5. Dissociação de sais

- Muitos dos sais que existem são produtos das reacções dos ácidos com as bases e são constituídos por iões.
- A dissolução dos sais em água nem sempre dá origem a soluções neutras, podendo também originar soluções ácidas ou básicas.
- Um sal obtido a partir de um ácido forte e de uma base forte origina uma solução aquosa de pH = 7.
- Um sal proveniente de um ácido fraco e de uma base forte origina uma solução aquosa de pH > 7, ou seja, uma solução básica.
- Um sal proveniente de um ácido forte e de uma base fraca origina uma solução aquosa de pH < 7, ou seja, uma solução ácida.
- Um sal proveniente de uma base fraca e de um ácido fraco origina uma solução aquosa cujo pH depende das forças relativas do ácido e da base.

- Os aniões e catiões de ácidos fortes não têm efeito no pH da solução final.

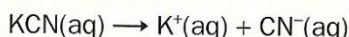
Como se poderá calcular o pH de uma solução de um sal?

- Para calcular o pH de uma solução de um sal é preciso saber:
  - A concentração da solução do sal;
  - A equação química da reacção do ião com a água;
  - Se o sal é ácido, básico ou neutro;
  - A expressão da constante de equilíbrio para essa reacção.
  - Os valores de K_a ou K_b e de K_w.

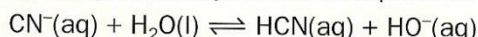
Exemplo:

Calcule o pH de uma solução 0,500 mol L^{-1} de KCN.
Dados: $K_a(HCN) = 5{,}8 \times 10^{-10}$ e $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$.

1. Escreva a equação do processo de dissolução e examine qual dos iões formados irá determinar a acidez, a basicidade ou a neutralidade da solução.

$$KCN(aq) \longrightarrow K^+(aq) + CN^-(aq)$$

K^+ é um ião neutro e CN^- é um ião básico porque é conjugado de um ácido fraco $\Longrightarrow$ a solução de KCN será uma solução básica.

2. Escreva a equação química que traduz a reacção do ião não neutro com a água e escreva a respectiva expressão de equilíbrio.

$$CN^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons HCN(aq) + HO^-(aq)$$

$$K_b = \frac{[HCN] \times [\,HO^-]}{[CN^-]}$$

3. Use o valor de $K_a(HCN)$ e K_w, para calcular o valor de $K_b(CN^-)$, através da relação $K_a \times K_b = K_w$.

$$(5{,}8 \times 10^{-10}) \times (K_b) = 1 \times 10^{-14} \Longleftrightarrow K_b = 1{,}7 \times 10^{-5}$$

4. Organize uma tabela como a descrita a seguir, de forma a simplificar a resolução, designando por ***x*** a quantidade de CN^- que reage com a água.

	CN^-(aq)	HCN(aq)	HO^-(aq)
Concentração inicial/mol L^{-1}	**0,500**	–	–
Variação na concentração/mol L^{-1}	$-x$	$+x$	$+x$
Concentração de equilíbrio/mol L^{-1}	**0,500** $- x$	x	x

5. Resolva em ordem a x, substituindo os valores das concentrações de equilíbrio na expressão de K_b .

$$1{,}7 \times 10^{-5} = \frac{(x)\,(x)}{(0{,}500 - x)}$$

6. Assuma que, sendo K_b muito pequeno e a concentração inicial do ião não muito baixa, pode considerar-se que o valor de x também é muito pequeno, ou seja, $0{,}500 - x \cong 0{,}500$. (Ver nota de rodapé da pág. 101).

$$1{,}7 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}500} \Longleftrightarrow x = 2{,}9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \qquad \left(\frac{2{,}9 \times 10^{-3}}{0{,}500} \times 100 < 5\%\right)$$

7. Determine o pH da solução.

Uma vez que ***x*** representa a concentração molar do ião hidróxido, pode converter-se essa concentração em pHO e depois encontrar o pH a partir da relação pH + pHO = 14.

$$pHO = -\log(2{,}9 \times 10^{-3}) = 2{,}54 \Longrightarrow pH = 14 - 2{,}54 = 11{,}46$$

2.2.6. Ligação química: modelo de ligação iónica

- Os metais têm forte tendência a formar catiões. Os elementos não metálicos e os que se encontram mais à direita na Tabela periódica têm forte tendência a formar aniões.
- Pode admitir-se o modelo segundo o qual o electrão da orbital $3s^1$ do sódio passa a pertencer à nuvem electrónica do átomo de cloro. Formam-se neste processo os iões Na^+ e Cl^- que ficam ligados por forças e natureza electrostática – Ligação iónica.
- Este modelo é muito adequado à interpretação da formação de ligações entre átomos de elementos metálicos e átomos de elementos não metálicos.
- Não existem ligações iónicas puras, pois há sempre um certo grau de covalência.
- A representação NaCl que se adoptou para a fórmula química traduz apenas a proporção entre iões e a consequente electroneutralidae do composto resultante; não corresponde a nenhuma unidade estrutural mínima que se repete como acontecia com as moléculas.

Ligação iónica *versus* ligação covalente

- Quando se descrevem ligações entre átomos de não-metais, a ligação covalente é um bom modelo.
- Quando estão presentes um "átomo metálico" e um "não metálico", a ligação iónica é um bom modelo.

3. Chuva Ácida

3.1. Acidificação da chuva

- A "chuva ácida", ou mais correctamente, deposição ácida tornou-se num dos maiores problemas ambientais dos últimos 40 anos: foi, e é, a causa de morte de muitos milhões de peixes e outros tipos de vida aquática, da morte de muitas árvores, de estragos em edifícios…
- É um problema global, pois atravessa as fronteiras de que polui (transnacionalidade da poluição) devido aos ventos dominantes da região poluidora.
- A deposição ácida tanto pode ser húmida (chuva, nevoeiro e neve) como seca (gases ácidos e partículas).
- Infelizmente, a deposição ácida envolve "uma química complexa" que dificulta tanto a sua compreensão como a resolução do problema que ela representa.
- A chuva ácida pode apresentar um pH compreendido entre 5 e 2.
- Os cientistas atribuíram ao dióxido de enxofre e aos óxidos de azoto a responsabilidade pela formação de chuvas ácidas.
- O controlo da deposição ácida pode ser efectuado por dois processos:

- Depois de chegar à Terra por diminuição da acidez – esta diminuição da acidez de solos e águas pode ser feita usando compostos baratos de características básicas como o carbonato de cálcio.
    - Antes de serem lançados para a atmosfera – redução de emissões nas fontes:
        - 2/3 das emissões de dióxido de enxofre têm origem na produção de energia nas centrais termoeléctricas onde se queima carvão. O enxofre deveria ser removido do carvão antes da queima, mas é uma operação difícil de realizar. Remoção do dióxido de enxofre dos efluentes gasosos após a queima, através da dessulfurização, processo dispendioso.
        - Remoção dos óxidos de azoto na fonte não só evita a poluição ambiental como permite a sua conversão em ácido nítrico e em catalisadores. Consideram-se os veículos motorizados e as fornalhas das centrais termoeléctricas os principais produtores destas substâncias, pelo que para as diminuir há que controlar as condições de combustão (temperatura e proporção combustível/ar) através da criação de motores com utilizem uma menor proporção de combustível/ar, diminuição da velocidade de circulação e a utilização de conversores catalíticos.
- A nível industrial pode-se optar por solucionar este problema através das seguintes opções:
    - Usando carvão sem enxofre;
    - Procedendo à "limpeza" dos efluentes gasosos;
    - Utilizando diferentes processos tecnológicos;
    - Usando fontes de energia alternativas;
    - Diminuindo os consumos de energias;
    - Restaurando o ambiente danificado.

3.2. Impacto em alguns materiais

- A deposição ácida contribui para a deterioração de tintas e pedras, o que reduz drasticamente o valor social dos edifícios, das pontes e dos objectos culturais e provoca sujidade em edifícios, o que conduz ao aumento dos custos da sua manutenção e à redução do seu valor arquitectónico.
- Quando os ácidos, da chuva ácida, reagem com a calcite do mármore e do calcário, esta dissolve-se, pelo que os edifícios e estatuas expostos ao ar sofrem perda de material e de detalhes devido a este fenómeno. Também pode ocorrer o

enegrecimento de certas zonas dos monumentos, devido à formação de gesso e zonas protegidas da chuva.

- A reacção dos ácidos com a calcite produz sempre efervescência, o que permite a sua rápida identificação.

Como é que a precipitação ácida afecta as estruturas metálicas e esculturas expostas ao ar?

- Muitas das maiores obras-primas que existem no exterior são feitas de bronze ou de cobre que, com o decorrer dos nos, se vêm, gradualmente, a deteriorar pela acção da deposição ácida.
- Quando o cobre ou o bronze se encontram expostos ao ar, forma-se uma *patine* cinzenta-esverdeada de sais de cobre na superfície (verdete) que, de certa forma, evita maiores estragos do metal.
- No entanto, a acção continuada da chuva ácida pode ir a dissolver parte da *patine* protectora e permitir uma corrosão mais profunda.

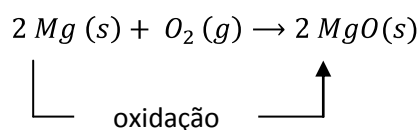
Que reacção será esta que faz com que o zinco, inicialmente no estado sólido, comece a gastar-se depois de entrar em contacto com o ácido clorídrico?

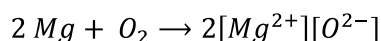
- Este tipo de reacções, como a que se passa entre o zinco e o ácido clorídrico designam-se reacções de oxidação-redução.

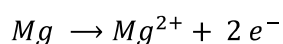
3.2.1. Reacções de oxidação-redução

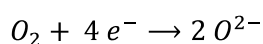
- Após a aceitação da teoria de Lavoisier, descrevia-se qualquer reacção entre o oxigénio e um elemento ou um composto como uma oxidação.

$$2\,Mg\,(s) + \,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

oxidação

- Redução vem do latim que significa "voltar atrás", logo, qualquer reacção que conduzisse novamente ao magnésio metálico envolveria uma redução.

$$2\,Mg + \,O_2 \longrightarrow 2[Mg^{2+}][O^{2-}]$$

- Cada átomo de magnésio perde dois electrões para formar um ião Mg^{2+}:

$$Mg \,\longrightarrow Mg^{2+} + \,2\,e^{-}$$

- Cada molécula de O_2 ganha quatro electrões para formar um par de iões O^{2-}:

$$O_2 + \,4\,e^{-} \longrightarrow 2\,O^{2-}$$

- Os electrões nem são criados nem destruídos. É impossível existir uma oxidação sem existir, simultaneamente, uma redução.
- Uma oxidação envolve cedência de electrões;
- Uma redução envolve ganho de electrões.